Über
Michaeladditionen
an α-Halogen-α,β-ungesättigte
Carbonsäurederivate

von
Heinz Riedelbauch
aus Düsseldorf

1963
ERLANGEN

1963 № 90

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41536505_0044

Über

Michaeladditionen an α-Halogen-α,ß-ungesättigte Carbonsäurederivate

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Heinz Riedelbauch
Düsseldorf

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Juli 1963

Dekan: Universitätsprofessor Prof. Dr. H. Volz

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. H. Fießelmann
Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. Hesse

MEINEN ELTERN IN DANKBARKEIT GEWIDMET

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Hans Fießelmann

danke ich aufrichtig für die Anregung zu dieser Arbeit und für die freundliche Unterstützung bei ihrer Durchführung.

INHALTSVERZEICHNIS

Zusammenfassung Seite

A. THEORETISCHER TEIL

I. Einleitung 1

II. Reaktionsmechanismus der Michaeladdition 1

III. Reaktionen von α-Halogen-α,ß-ungesättigten Carbonsäurederivaten mit ß-Dicarbonylverbindungen 3

1) Anlagerung von Acetessigester an α-Chloracrylsäureäthylester 4
Tabelle 1 7

2) Anlagerung von α-Chloracrylsäureäthylester an weitere ß-Dicarbonylverbindungen 9
Tabelle 2 9
Tabelle 3 ß-substituierte Acrylsäureester 10

3) Anlagerung von ß-Dicarbonylverbindungen an α-Chlorcrotonsäureäthylester 11
Tabelle 4 ß-substituierte Crotonsäureester 12

4) Anlagerung von ß-Dicarbonylverbindungen an Brommaleinsäureester 12
Tabelle 5 substituierte Maleinsäureester 13

5) Anlagerung von ß-Dicarbonylverbindungen an Bromzimtsäureäthylester 14
Tabelle 6 ß-substituierte Zimtsäureester 15

6) Anlagerung von ß-Dicarbonylverbindungen an α-Chloracrylnitril 15
Tabelle 7 γ-substituierte Crotonsäurenitrile 16

7) Anlagerung von α-Chloracrylnitril an Cyclopentanoncarbonsäureester 16

8) Anlagerung von Malonsäurediäthylester an α-Halogen-α,ß-ungesättigten Carbonsäurederivate 17
Tabelle 8 Cyclopropanderivate 21

IV. Versuche zur Umsetzung von α-Halogen- α,ß-ungesättigten Carbonsäurederivaten und α,ß-Dihalogencarbonsäurederivaten mit Methanol, Athanol und Phenol 22

V. Versuche zur Anlagerung von Ketonen an α-Halogen- α,ß-ungesättigte Carbonsäurederivate 24

1) Versuch zur Anlagerung von Aceton an α-Chloracrylsäureäthylester 24

2) Versuch zur Anlagerung von Acetophenon an α-Chloracrylsäureäthylester 24

3) Umsetzung von α,ß-Dichlorpropionsäureäthylester mit Phenylaceton 25

VI. Reaktionen von Aminen mit α-Halogen- α,ß-ungesättigten Carbonsäurederivaten 26

1) Anlagerung von Aminen an α-Chloracrylsäureäthylester 27
Tabelle 9 ß-Aminoacrylsäureester 28

2) Anlagerung von Aminen an α-Halogen-α,ß-ungesättigte Carbonsäurederivate 28
Tabelle 10 ß-substituierte ß-Aminoacrylsäureester 30

3) Anlagerung von Aminen an α-Chloracrylnitril 31
Tabelle 11 N-substituierte α-Chlor-ß-aminopropionitrile 32

4) Anlagerung von α-Chloracrylnitril an Phthalsäureimid 31

VII. Reaktionen von α-Halogen- α,ß-ungesättigten Carbonsäurederivaten mit Nitrilen. 33

1) Umsetzung von α-Chloracrylester (bzw. -nitril) mit Acetonitril und Benzylcyanid. 33

2) Anlagerung von Cyanessigsäureäthylester an Brommaleinsäuredimethylester und α-Chloracrylnitril 34

VIII. Reaktionen von α-Halogen-α,ß-ungesättigten Carbonsäurederivaten mit Merkaptanen. 35

1) Anlagerung von Thiophenol an α-Chloracrylsäureäthylester 36

2) Anlagerung von Thiophenol an α-Chloracrylnitril 36

IX. Deutung der Ultrarotspektren 37

X. Auswertung der Ultrarotspektren 39

XI. Auswertung der Ultraviolettspektren 46

B. EXPERIMENTELLER TEIL

I. Hinweise zur Darstellung von Ausgangsstoffen 49

ß-Dichlorpropionsäureäthylester 49
α,ß-Dichlorbuttersäureäthylester 49
α-Chloracrylsäureäthylester 49
α-Chlorcrotonsäureäthylester 49
α,ß-Dibrombernsteinsäuredimethylester 49
Brommaleinsäuredimethylester 50
α,ß-Dibrombernsteinsäurediäthylester 50
Brommaleinsäurediäthylester 50
α,ß-Dibromhydrozimtsäureäthylester 50
α-Bromzimtsäureäthylester 50
α,ß-Dichlorpropionsäurenitril 51
α-Chloracrylsäurenitril 51

II. Darstellung der im theoretischen Teil besprochenen Verbindungen

α-Acetylglutaconsäurediäthylester (I) 51
2,4-Dinitrophenylhydrazon des α-Acetylglutaconsäurediäthylesters (II) 53

α-Äthoxalylglutaconsäurediäthylester (III) 53
Carbäthoxyvinylacetondicarbonsäurediäthylester (V) 54
Benzoylglutaconsäurediäthylester (V) 54
2,4-Dinitrophenylhydrazon des Benzoylglutaconsäurediäthylesters (VL) 54
γ,γ-Diacetylcrotonsäureäthylester (VII) 55
2,4-Dinitrophenylhydrazon des γ,γ-Diacetylcrotonsäureäthylester (VIII) 55
α-Acetyl-ß-methylglutaconsäurediäthylester (IX) 55
α-Benzoyl-ß-methylglutaconsäurediäthylester (XI) 56
α-Carbäthoxy-α,ß-dimethyl-glutaconsäurediäthylester (XII) 56
γ-Acetyl-γ-carbäthoxy-ß-aarbomethoxycrotonsäuremethylester (XIII) 56

Seite

γ-Äthoxalyl-γ-carbäthoxy-ß-carbomethoxycrotonsäure-methylester (XIV) 57

γ-Benzoyl-γ-carbäthoxy-ß-carbomethoxycrotonsäuremethylester (XV) 57

α-Carbäthoxy-ß-methylaconitsäureäthylester (XVI) 58

ß-Acetonyl-ß-phenyl-acrylsäureäthylester (XVII) 58

α-Carbäthoxy-ß-phenyl-α-methylglutaconsäurediäthylester (XVIII) 58

α-Carbäthoxy-ß-phenyl-α-äthylmalonsäurediäthylester (XIX) 59

γ-Acetyl-γ-carbäthoxycrotonsäurenitril (XX) 59

2,4-Dinitrophenylhydrazon des γ-Acetyl-γ-carbäthoxy-crotonsäurenitrils (XXI) 59

γ-Acetyl-γ-Carbäthoxy-γ-benzyl-croton säurenitril (XXII) 60

γ-Äthoxalyl-γ-carbäthoxycrotonsäurenitril (XXIII) 60

2,4-Dinitrophenylhydrazon des γ-Äthoxalyl-γ-carbäthoxy-crotonsäurenitrils (XXIV) 61

γ-Benzoyl-γ-carbäthoxycrotonsäurenitril (XXV) 61

2,4-Dinitrophenylhydrazon des γ-Benzoyl-γ-carbäthoxy-crotonsäurenitrils (XXVI) 62

γγ-Dicarbäthoxy-γ-methylcrotonsäurenitril (XXVII) 62

γγ-Dicarbäthoxy-γ-methyl-α-chlorbuttersäurenitril (XXVIII) 62

α-(α-Chlorpropionitrilo)-cyclopentanoncarbonsäureäthylester (XXIX) 63

1,1,2-Tricarbäthoxycyclopropan (XXX) 63

1,1,2-Cyclopropantricarbonsäure (XXXI) 64

1,1,2-Tricarbäthoxy-3-methyl-cyclopropan (XXXII) 64

1,1,2,3,-Tetracarbäthoxycyclopropan (XXXIII) 64

1,1,2-Tricarbäthoxy-3-phenylcyclopropan (XXXIV) 64

Umsetzungsversuche von Natriummethylat, Natriumäthylat und Phenolkalium mit α,ß-Dichlorbuttersäureäthylester, α-Chloracrylsäureäthylester und α,ß-Dichlorpropionitril 65

Umsetzungsversuche von Acetonnatrium und Acetophennonnatrium mit α-Chloracrylsäureäthylester 66

γ-Phenyl-γ-acetylcrotonsäureäthylester (XXXV) 66

ß-Diäthylaminoacrylsäureäthylester (XXXVI) 67

ß-Piperidinoacrylsäureäthylester (XXXVII) 67

ß-Morpholinoacrylsäureäthylester (XXXVIII) 67

ß-Piperidinocrotonsäureäthylester (XL) 67

ß-Morpholinocrotonsäureäthylester (XL) 67

Piperidinomaleinsäuredimethylester (XLI) 68

Morpholinomaleinsäuredimethylester (XLII) 68

Diäthylaminomaleinsäurediäthylester (XLIII) 68

Piperidinomaleinsäurediäthylester (XLIV) 68

ß-Diäthylaminozimtsäureäthylester (XLV) 69

α-Chlor-ß-dibutylaminopropionitril (XLVI) 69

α-Chlor-ß-piperidinopropionitril (XLVII) 69

Seite

α-Chlor-ß-morpholinopropionitril (XLVIII) 70
α-Chlor-ß-phthalimido-propionitril (IL) 70
ß-Phthalimido-acrylnitril (L) 70
α-Phenyl-glutaconsäuredinitril (LI) 70
1-Carbäthoxy-1,3-dicyano-cyclopropan (LII) 71
1-Carbäthoxy-1-cyano-1,3-dicarbomethoxy-cyclopropan (LIII) 71
ß-(S-Phenyl)-acrylsäureäthylester (LIV) 72
Thiochromon (LV) 72
ß-Phenylmerkapto-acrylsäure-S-thiophenylester (LVI) 72
α-Äthoxalyl-ß-methylglutaconsäurediäthylester (X) 73
Abbildungen

Literaturverzeichnis

ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit werden die Umsetzungen von α-Halogen-α,ß-ungesättigten bzw. Dihalogen-carbonsäurederivaten mit ß-Dicarbonylverbindungen beschrieben. Der zunächst eingeschlagene Weg, die Komponenten mit katalytischen Mengen basischer Katalysatoren umzusetzen, führte nicht zum Ziel, da die verwendeten Katalysatoren entweder unwirksam waren oder selbst mit den α-Halogen-α,ß-ungesättigten Carbonsäurederivaten unter Michaeladdition reagierten.

Es wurde deshalb so vorgegangen, dass in feuchtem Benzol oder Toluol gearbeitet wurde und zu der Aufschlämmung der Natriumsalze der oben erwähnten Verbindungen das entsprechende α-Halogen-α,ß-ungesättigte Carbonsäurederivat zugetropft wurde.
Dabei wurden fast ausnahmslos ß-substituierte α,ß-ungesättigte Carbonsäurederivate erhalten. Im Falle des α-Chloracrylnitrils erfolgte durch Michaeladdition durchwegs Substitution in ß-Stellung und durch nachfolgende Halogenwasserstoffabspaltung Bildung von α,ß-ungesättigten Carbonsäurenitrilen.
Einen Ausnahmefall bot der Malonsäureester, dessen Natriumsalz mit α-Halogen-α,ß-ungesättigten bzw. α,ß-Halogen-carbonsäurederivaten unter Bildung von Reaktionsprodukten mit Cyclopropanstruktur reagierte. Die Dreiringstruktur konnte durch die Aussagen der UR- und UV-Spektren eindeutig belegt werden.
Substituierte Malonester, wie Methyl- und Äthylmalonester ergeben erwartungsgemäss ungesättigte Reaktionsprodukte mit offener Struktur.

Weiter konnte gezeigt werden, dass die Natriumsalze von Alkoholen und Phenolen zwar mit α-Halogen-carbonsäurederivaten reagierten, die erhaltenen Vinyläther jedoch unter den gegebenen Reaktionsbedingungen wieder zerfielen.

Michaeladdition von α-Halogen-α,ß-ungesättigten Carbonsäurederivaten an die Methylgruppe in Ketonen wie Aceton oder Acetophenon sind unter den angegebenen Reaktionsbedingungen nicht durchführbar gewesen. Wurde jedoch ein Wasserstoffatom der Methylgruppe durch einen aktivierenden Rest ersetzt, so konnten wir im Falle des Phenylacetons zeigen, dass Michaeladdition und mit überschüssigem Alkali Halogenwasserstoffabspaltung unter Bildung des ungestättigten Ketocarbonsäureesters erfolgte.

Es wurde ferner gezeigt, dass sekundäre Amine glatt mit α-Halogen-α,ß-ungesättigten Carbonsäurederivaten unter Michaeladdition und mit über-

schüssigem Amin unter nachfolgender Halogenwasserstoffabspaltung reagierten. Die isolierten ß-N-substituierten-α,β-ungesättigten Carbonsäurederivate besitzen als Insektizide einiges Interesse. Eine Ausnahme bot hier das α -Chloracrylnitril, das mit sekundären Aminen zwar unter Michaeladdition reagierte, aber einer Halogenwasserstoffabspaltung widerstand. Hier konnten wir ß-N-substituierte α -Chlorcarbonsäurenitrile isolieren. Nur aus dem Additionsprodukt mit Phthalsäureimid liess sich durch tagelanges Erhitzen mit Triäthylamin in Benzol das ungesättigte Reaktionsprodukt fassen.

Wie bei den Ketonen war auch eine Michaeladdition von α -Halogen-α,β-ungesättigten Carbonsäurederivaten an die CH_3-Gruppe in Nitrilen nicht durchführbar. Erst die Einführung einer weiteren aktivierenden Gruppe führte zum Ziel, was wir am Beispiel des Benzylcyanids darlegen konnten. Mit dem Cyanessigester liess sich auch glatte Michaeladdition erreichen, diese führte jedoch durch nachfolgende Halogenwasserstoffabspaltung erwartungsgemäss zu Cyclopropanderivaten. Dieser Reaktionsablauf konnte wieder durch das UR-Spektrum eindeutig belegt werden.

Abschliessend setzten wir noch Thiophenolnatrium mit α -Halogen -α,β-ungesättigten Carbonsäurederivaten um und erhalten α,β -ungesättigte Carbonsäurederivate, die in ß-Stellung durch die Thiophenolgruppe substituiert sind. Die erhaltenen Reaktionsprodukte liessen sich mit konzentrierter Schwefelsäure zu Thiochromonderivaten ringschliessen.

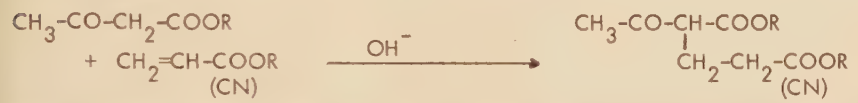
Das Ergebnis der vorliegenden Arbeit ist eine neue Carbalkoxy- bzw. Cyanvinylierungsreaktion, die allgemein anwendbar ist. Durch α -Halogen-α,β-ungesättigte Carbonsäurederivate, die an aktivierte CH-, OH-, NH- und SH-Gruppen in einer Michaeladdition angelagert werden können, ergibt sich die Möglichkeit aus dem gesättigten, chlorhaltigen Zwischenprodukt durch Halogenwasserstoffabspaltung die Doppelbindung, unter Umgehung der Acetylenbindung, in ein Molekül einzuführen.
Die Reaktion ist bei einfachen Reaktionsbedingungen durchführbar und ergibt durchwegs gute Ausbeuten.

A. THEORETISCHER TEIL

I. Einleitung

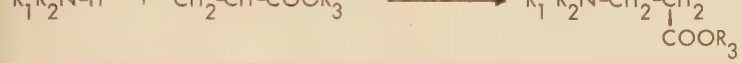
Die Anlagerung von ß-Ketosäureestern, ß-Diketonen, Malonsäureestern und Aminen an Acrylsäureester und -nitrile unter Zusatz geringer Mengen alkalischer Katalysatoren war bereits Gegenstand eingehender Untersuchungen (1,2).

Acetessigester werden unter der katalytischen Wirkung von Natriumalkoholat an Acrylsäureester angelagert:

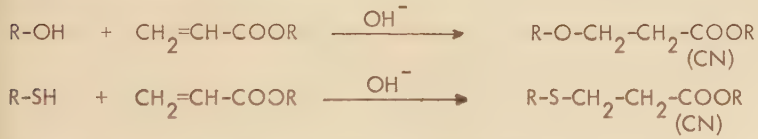


Durch Additionsreaktionen dieser Art konnten ß-Dicarbonylverbindungen erhalten werden, die in α-Stellung durch die Carbalkoxyäthyl- bzw. Cyanäthylgruppe substituiert sind. (Cyanäthylierungsreaktion) (3).

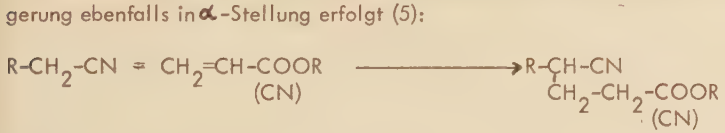
Die Anlagerung von sekundären Aminen an Acrylsäureester führt in gleichr Weise zu den entsprechenden N-substituierten Aminen:



Die Umsetzungen von Alkoholen und Merkaptanen mit Acrylsäureestern und -nitrilen unter Zusatz katalytischer Mengen basischer Katalysatoren führt zu den entsprechenden Äthern und Thioäthern (4):



Auch Nitrile sind den oben angegebenen Additionsreaktionen zugänglich, wobei die Anlagerung ebenfalls in α-Stellung erfolgt (5):

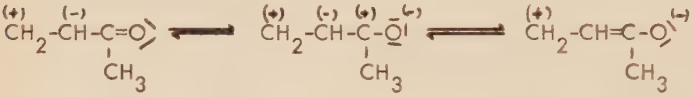


II. Kurze Betrachtung der Michaeladdition (6)

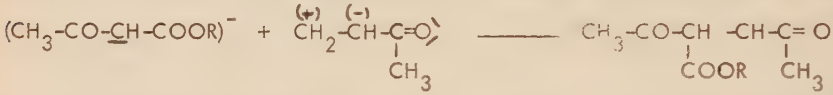
Bei der Michaeladdition handelt es sich um die Anlagerung einer Verbindung mit acider Methylengruppe an α,ß-ungesättigte Carbonylverbindungen. Die Reaktion wird katalytisch durch die Anwesenheit einer Spur Alkali oder einer anderen basischen Substanz beeinflusst.

Ganz allgemein soll der Mechanismus am Beispiel des Acetessigesters und des Methylvinylketons erläutert werden. Die geringe Menge Alkali begünstigt die Abspaltung eines Protons aus der Methylengruppe des Esters. Dabei bildet sich ein Anion, das in der Carbeniatgrenzfrom reagiert:

Ebenfalls durch Alkali begünstigt wird die Bildung folgender mesomerer Grenzzustände des α,β-ungesättigten Ketons:



Nun kann das einsame Elektronenpaar der Carbeniatgrenzform des Acetessigesters an der Oktettlücke der aktivierten Grenzform des α,β-ungesättigten Ketons anteilig werden:



Im nächsten Schritt der Reaktion lagert sich das zunächst vom basischen Katalysator aufgenommene Proton an das anionische Produkt an. Damit ist das Endprodukt gebildet und der Katalysator wieder für seine Aufgabe frei.

Zwei Faktoren sind für den Eintritt und für die Geschwindigkeit dieser Reaktion verantwortlich:

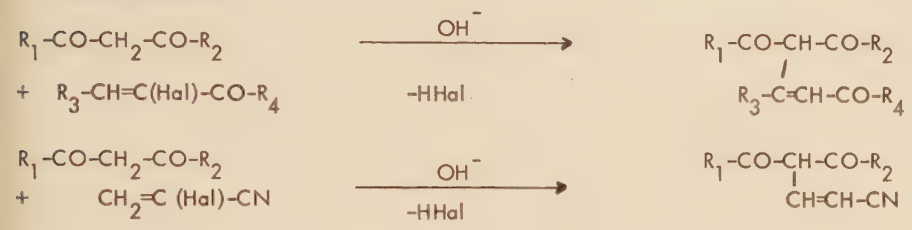
a) Die CH-Acidität der ß-Dicarbonylverbindung:
je leichter ein Proton abgespalten wird, d.h. je höher die CH-Acidität ist, um so rascher wird die Reaktion eintreten.

b) Die Elektromeriefähigkeit der Carbonylgruppe des Addenden:
je leichter die Doppelbindung der Carbonylgruppe sich aufrichtet, d.h. je grösser der elektromere Effekt der Carbonylgruppe ist, um so eher wird die α,β-ständige Doppelbindung polarisiert und damit additionsfähig.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die im Abschnitt I angeführten Anlagerungsreaktionen auf α-Halogen- α,β-ungesättigte Carbonsäurederivate zu übertragen. Auf diese Weise wäre es möglich durch nachfolgende Halogenwasserstoffabspaltung aus den gesättigten Anlagerungsprodukten zu ungesättigten Estern und Nitrilen zu gelangen. Damit wären auf einfachem Weg Carbalkoxy- und Cyanvinylierungsreaktionen unter Umgehung der schwerer zugänglichen Verbindungen mit einer Dreifachbindung durchzuführen. In den verwendeten α-Halogen α,β-ungesättigten Carbonsäurederivaten ist das Halogenatom gegen Alkalien beständig. Die Bildung von Zwischenprodukten mit einer Dreifachbindung (Acetylencarbonsäurederivate) kann daher nicht angenommen werden.

III. Reaktionen von α-Halogen- α,ß-ungesättigten Carbonsäurederivaten mit ß-Dicarbonylverbindungen.

Reaktionsschema:



Als Beispiele werden Michaeladditionen mit folgenden Komponenten beschrieben:

ß-Dicarbonylverbindungen:

$R_1 = CH_3$	$R_2 = OC_2H_5$	Acetessigsäureäthylester
$R_1 = COOC_2H_5$	$R_2 = OC_2H_5$	Oxalessigsäureäthylester
$R_1 = C_2H_5OOC-CH_2$	$R_2 = OC_2H_5$	Acetondicarbonsäurediäthylester
$R_1 = C_6H_5$	$R_2 = OC_2H_5$	Benzoylessigsäureäthylester
$R_1 = CH_3$	$R_2 = CH_3$	Acetylaceton
$R_1 = C_6H_5$	$R_2 = CH_3$	Benzoylaceton
$R_1 = OC_2H_5$	$R_2 = OC_2H_5$	Malonsäurediäthylester
$C_2H_5OOC-CH(CH_3)-COOC_2H_5$		Methylmalonsäurediäthylester
$C_2H_5OOC-CH(C_2H_5)-COOC_2H_5$		Äthylmalonsäurediäthylester
$CH_3-CO-CH(CH_2-C_6H_5)-COOC_2H_5$		α-Benzylacetessigsäureäthylester
		Cyclopentanoncarbonsäureäthylester

α - Halogen- α,ß-ungesättigte Carbonsäurederivate:

$R_3 = H$	$R_4 = OC_2H_5$	α-Chloracrylsäureäthylester
$R_3 = CH_3$	$R_4 = OC_2H_5$	α-Chlorcrotonsäureäthylester
$R_3 = COOC_2H_5$	$R_4 = OC_2H_5$	Brommaleinsäurediäthylester
$R_3 = COOCH_3$	$R_4 = OCH_3$	Brommaleinsäuredimethylester
$R_3 = C_6H_5$	$R_4 = OC_2H_5$	α-Bromzimtsäureäthylester
$R_3 = H$		α-Chloracrylnitril

1. Anlagerung von Acetessigester an α-Chloracrylsäureäthylester.

a. Anlagerungsversuche mit basischen Katalysatoren.

Diese Versuche wurden mit katalytischen Mengen Natriummethylat, Diäthylamin, Piperidin, Morpholin und Anionenaustauscher IRA-400 (9) durchgeführt.
Die Reaktion müsste nach folgendem Schema ablaufen:

$$CH_3\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}COOC_2H_5 \xrightarrow[\text{Katalysator}]{\text{Benzol}} CH_3\text{-}CO\text{-}CH(CH_2\text{-}CHCl\text{-}COOC_2H_5)\text{-}COOC_2H_5$$

$$+ \quad CH_2{=}C(Cl)\text{-}COOC_2H_5$$

Zu einer benzolischen Lösung von Acetessigsäureäthylester wurde der entsprechende Katalysator gegeben und α-Chloracrylsäureäthylester in Benzol zugetropft. Eine geringe Temperaturerhöhung war hierbei zu beobachten. Das Reaktionsgemisch wurde kurze Zeit gerückflus t, die Benzolphase mit Wasser gewaschen, das Lösungsmittel entfernt und den Rückstand im Vakuum rektifiziert. Ausser den Ausgangsprodukten konnten auf diese Weise nur geringe Mengen einer höher siedenden Flüssigkeit erhalten werden. Für dieses Ergebnis kommen zwei Möglichkeiten in Betracht:
1. Der Katalysator wird, nachdem sich eine geringe Menge des Anlagerungsproduktes gebildet hat, durch Chlorwasserstoffabspaltung unter Bildung von Kochsalz bzw. des entsprechenden Hydrochlorids aus dem Gleichgewicht entfernt.
2. Der Katalysator reagiert selbst mit dem α-Chloracrylsäureäthylester. Dass diese Möglichkeit tatsächlich in Betracht kommt, geht einmal daraus hervor, dass wir mit Natriumalkoholat die Bildung des entsprechenden Vinyläthers beobachten konnten.

$$2\ RONa + CH_2{=}C(Cl)\text{-}COOC_2H_5 \longrightarrow R\text{-}O\text{-}CH{=}CH\text{-}COOC_2H_5 + ROH + NaCl$$

Zum anderen entstehen bei der Umsetzung von α-Chloracrylsäureester mit Diäthylamin, Piperidin und Morpholin die entsprechenden ß-Aminoacrylsäureester.
Hierauf soll später eingegangen werden.

$$R_1R_2NH + CH_2{=}C(Cl)\text{-}COOC_2H_5 \longrightarrow R_1R_2N\text{-}CH_2\text{-}CHCl\text{-}COOC_2H_5$$

$$\xrightarrow{R_1R_2NH} R_1R_2N\text{-}CH{=}CH\text{-}COOC_2H_5 + R_1R_2NH\cdot HCl$$

Die Versuche mit Amberlite IRA-400 führten ebenfalls zu keinem Ergebnis, da die Basizität des Anionenaustauschers als Katalysator nicht ausreicht, um die gewünschten Additionsreaktionen durchzuführen.

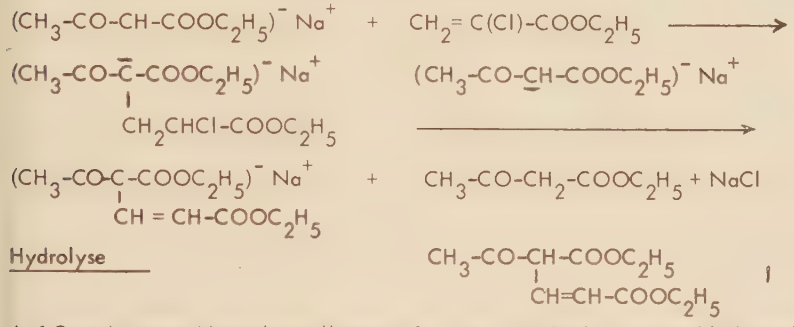
b. Umsetzung von α-Chloracrylsäureäthylester mit Natriumacetessigester.

Da die Durchführung der Michaeladdition von Acetessigester an α-Chloracrylsäureäthylester mit basischen Katalysatoren nicht durchführbar war, musste ein Weg gefunden werden, um die oben angeführten Katalysatoren zu umgehen.

Es erschien uns zweckmässig das Natriumsalz des Acetessigesters einzusetzen . Wir gingen von der Überlegung aus, dass der Natriumacetessigester bei der Michaeladdition drei Funktionen ausüben könnte:

1. als Komponente für die Michaeladdition
2. als basischer Katalysator
3. als Reagenz zur Chlorwasserstoffabspaltung aus dem Reaktionsprodukt.

Die Reaktion müsste demnach folgendermassen ablaufen:



Auf Grund unserer Versuche stellten wir fest, dass die Reaktion tatsächlich so abläuft. Als Reaktionsprodukte konntenwir α-Acetylglutaconsäurediäthylester, Acetessigester und Natriumchlorid isolieren.
Da die Umsetzung von Acetessigester mit α-Chloracrylsäureester richtungweisend für unsere weiteren Versuche war, soll hier etwas näher darauf eingegangen werden.

2 Mol Natriumacetessigester wurden in absolutem Toluol aufgeschlämmt und eine Lösung von 1 Mol α-Chloracrylsäureäthylester in absolutem Toluol zugetropft, wobei eine geringe Temperaturerhöhung zu beobachten war. Das Reaktionsprodukt wurde einige Stunden unter Rückfluss erhitzt, abgeschiedenes Natriumchlorid abfiltriert und nach dem Entfernen des Lösungsmittels das Rohprodukt fraktioniert. Es wurde eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit erhalten, die auf Grund ihres Siedepunktes, der Analyse und der chemischen Eigenschaften als α-Acetylglutaconsäurediäthylester identifiziert werden konnte. Die Ausbeute betrug hier nur 10 % d.Th. Die Verbindung zeigte eine rotviolette Eisen-III-chloridreaktion, entfärbte Bromwasser und eine alkalische Kaliumpermanganatlösung und die Beilsteinprobe zeigte kein Chlor mehr im Molekül an. Ausserdem konnten wir ein aus Butylacetat in gelben Nadeln kristallisierendes 2,4-Dinitrophenylhydrazon (II) vom Schmp. 146° isolieren. Die Analyse stimmte mit dem 2,4-Dinitrophenylhydrazon des α-Acetylglutaconsäurediäthylesters überein.

α-Acetylglutaconsäurediäthylester wurde von E. Simonsen (2) durch Umsetzung von Acetessigester mit Propionsäureäthylester in alkoholischer Natriumäthylatlösung darge-

stellt. Der Siedepunkt betrug $Kp._{12}$ 158-160°.
Unsere Siedepunkt $Kp._{20}$ 164° und $Kp._{0,04}$ 92° stimmten damit überein.

In einem weiteren Versuch, der wie oben in Petroläther als Lösungsmittel durchgeführt wurde eine Ausbeute von 35 % d.Th. erhalten. Hierbei wurde ein nicht getrocknetes Lösungsmittel verwendet und eine Steigerung der Ausbeute erzielt. Es lag deshalb die Vermutung nahe, dass der geringe Wassergehalt durch Hydrolyse erst den basischen Katalysator für die Anlagerung schafft. Ausserdem sollte es noch möglich sein, durch Temperaturerhöhung die Ausbeute weiter zu steigern. Diese Überlegungen führten zu den folgenden Versuchen.

2 Mol Natriumacetessigester und 1 Mol α-Chloracrylsäureäthylester wurden in nicht getrocknetem Benzol umgesetzt, wobei im Gegensatz zu den vorhergehenden Versuchen eine starke Temperaturerhöhung zu beobachten war. Nach dem Erhitzen unter Rückfluss wurde nach dem üblichen Aufarbeiten eine Ausbeutesteigerung auf 68 % festgestellt.

Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 110° durch Verwendung von feuchtem Tolool +) als Lösungsmittel ergab eine Ausbeute von 75 % d.Th.

Dass die Temperaturerhöhung von ausschlaggebender Bedeutung ist, konnten wir durch folgenden Versuch zeigen:
2 Mol Natriumacetessigester und 1 Mol α-Chloracrylsäureäthylester wurden in feuchtem Toluol umgesetzt und das Reaktionsgemisch 5 Tage sich selbst überlassen. Nach dem Aufarbeiten betrug die Ausbeute hier etwa 65 % d.Th.

Um die Verwendung des technischen Natriumacetessigesters zu umgehen, wurde 1 Mol Acetessigester in nicht getrocknetem Toluol von 1 Mol α-Chloracrylsäureäthylester in Toluol zugetropft. Dabei sollte das zweite Mol Natriummethylat die Rolle des Natriumacetessigesters als Chlorwasserstoffabspaltungsmittel übernehmen. Bei der Reaktion konnten wir eine mässige Temperaturerhöhung beobachten. Das Reaktionsgemisch wurde einige Stunden bei 110 gerückflusst. Nach dem Aufarbeiten betrug die Ausbeute etwa 55 % d.Th.

Versuche die angeführten Reaktionen in alkoholischer Natriumäthylatlösung durchzuführen zeigten, dass hier Polymerisation des α-Chloracrylsäureäthylesters eintritt. Ähnliche Beobachtungen machten wir auch beim Versuch α-Chloracrylsäureäthylester aus α,ß-Dichlorpropionsäureäthylester mit Natriumacetat in Alkohol darzustellen.
Umsetzungen von Natriumacetessigester und α-Chloracrylsäureäthylester in nicht getrocknetem tertiärem Butanol und Erhitzen unter Rückfluss ergaben eine Ausbeute von 80 % d.Th.

+) Durch eine Wasserbestimmung nach Karl Fischer wurde in dem verwendeten Toluol ein Wassergehalt von 0,02 % festgestellt.

TABELLE 1

Abhängigkeit der Ausbeute an α - Acetylglutaconsäurediäthylester von Reaktionstemperatur und Lösungsmittel bei gleicher Reaktionsdauer.

Lösungsmittel	Temperatur	Ausbeute
Toluol (absolut)	110°	10 %
Äther (feucht)	34°	35 %
Petroläther (feucht)	50°	37 %
Benzol (feucht)	80°	68 %
Toluol (feucht)	110°	75 %
t-Butanol (feucht)	83°	80 %

c) Umsetzung von α,ß-Dichlorpropionsäureäthylester mit Natriumacetessigester.

Wie unsere vorhergehenden Versuche gezeigt haben, kann überschüssiger Natriumacetessigester auch zur Chlorwasserstoffabspaltung verwendet werden. Wir versuchten deshalb Natriumacetessigester direkt mit α,ß-Dichlorpropionsäureäthylester umzusetzen.

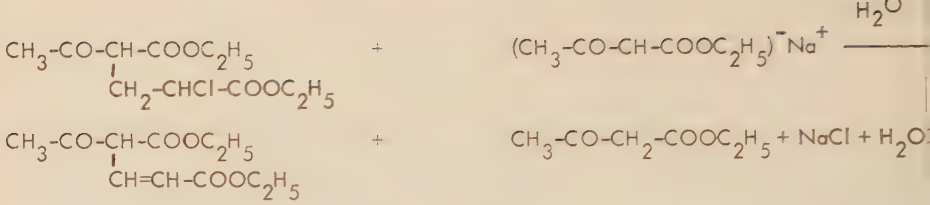
Bei dieser Anlagerung müssen jedoch zwei Reaktionsmöglichkeiten in Betracht gezogen werden:

1. Der Natriumacetessigester reagiert mit dem ß-ständigen Chloratom des α,ß-Dichlorpropionsäureäthylesters unter Natriumchloridabspaltung

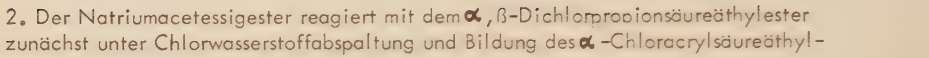
$$(CH_3\text{-}CO\text{-}\underline{C}H\text{-}COOC_2H_5)^- Na^+ + CH_2Cl\text{-}CHCl\text{-}COOC_2H_5 \longrightarrow$$

$$CH_3\text{-}CO\text{-}CH(CH_2\text{-}CHCl\text{-}COOC_2H_5)\text{-}COOC_2H_5 + NaCl$$

und nun kann durch Hydrolyse des Natriumacetessigesters die Chlorwasserstoffabspaltung erfolgen.



2. Der Natriumacetessigester reagiert mit dem α,ß-Dichlorpropionsäureäthylester zunächst unter Chlorwasserstoffabspaltung und Bildung des α-Chloracrylsäureäthylesters.



und nun kann wieder Michaeladdition an ein weiteres Molekül Natriumacetessigester erfolgen.

In beiden Fällen müsste also das gleiche Endprodukt, der α-Acetylglutaconsäureäthylester entstehen.

Im einzelnen wurde wie folgt vorgegangen:
2 Mol Natriumacetessigester wurden mit 1 Mol α,ß-Dichlorpropionsäureäthylester in nicht getrocknetem Toluol umgesetzt, wobei keine Temperaturerhöhung zu beobachten war. Das Reaktionsgemisch wurde einige Stunden bei 110° gerückflusst. Nach dem Aufarbeiten erhielten wir in der Tat eine Ausbeute von 65 % d.Th. an α-Acetylglutaconsäureäthylester vom Sdp.$_{12}$ 152-153°.

Dass bei der Umsetzung keine Temperaturerhöhung zu beobachten war, erscheint uns insofern erwähnenswert, als sich eine Michaeladdition allgemein durch eine Temperaturerhöhung bemerkbar macht. Dies lässt vielleicht darauf schliessen, dass die Reaktion nach dem ersten, oben angegebenen Mechanismus, abläuft.

Da die Chlorwasserstoffabspaltung auch mit technischem Natriummethylat durchgeführt werden kann (vgl. Abschnitt b), setzten wir in einem weiteren Versuch 1 Mol Acetessigester mit 2 Mol Natriummethylat und 1 Mol α,ß-Dichlorpropionsäureäthylester in nicht getrocknetem Toluol um. Hierbei war eine erhebliche Temperaturerhöhung zu beobachten. Im übrigen wurde wie oben verfahren und aufgearbeitet. Es wurde α-Acetylglutaconsäurediäthylester in 61 %iger Ausbeute erhalten.
Die Tatsache, dass bei dieser Umsetzung eine erhebliche Temperaturerhöhung zu beobachten war, deutet darauf hin, dass hier eine Michaeladdition erfolgt war. Dies kann aber nur der

Fall sein, wenn die Reaktion hier nach dem oben skizzierten, zweiten Mechanismus abläuft.

Um auch hier den Einfluss des Lösungsmittels zu studieren, führten wir die Reaktionen in nicht getrocknetem Äther, Petroläther und Benzol durch. Hierbei konnten wir in Äther und Petroläther nur Ausbeuten von 30-35 % d.Th. erhalten, in Benzol betrug die Ausbeute etwa 45 % d.Th.
Die ungünstigeren Ausbeuten führen wir auf den geringeren Wassergehalt des Äthers und des Petroläthers und im Falle des Benzols auf die niedrigere Reaktionstemperatur zurück.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

TABELLE 2

Abhängigkeit der Ausbeute an α-Acetylglutaconsäurediäthylester von Reaktionstemperatur und Lösungsmittel bei gleicher Reaktionsdauer.

Lösungsmittel	Temperatur	Ausbeute
Äther (Feucht)	34°	30 %
Petroläther (feucht)	50°	35 %
Benzol (feucht)	80°	45 %
Toluol (feucht)	110°	65 %

2) Anlagerung von α-Chloracrylsäureäthylester an weitere ß-Dicarbonylverbindungen.

Analog den von uns durchgeführten Anlagerungsreaktionen des α-Chloracrylsäureäthylesters an Natriumacetessigester wurden die Natriumverbindungen weiterer ß-Dicarbonylverbindungen umgesetzt. Diese Reaktionen laufen nach folgendem Schema ab:

$$R_1\text{-CO-CH}_2\text{-CO-}R_2 + \text{CH}_2\text{=C(Cl)-COOC}_2\text{H}_5 \xrightarrow[-\text{HCl}]{\text{OH}^-} R_1\text{-CO-CH(CH=CH-COOC}_2\text{H}_5\text{)-CO-}R_2$$

Die beiden Komponenten wurden unter Zusatz von feuchtem Toluol als Lösungsmittel umgesetzt, wobei jeweils eine geringe Temperaturerhöhung zu beobachten war und dann noch einige Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie mehrfach beschrieben.

a) Oxalessigsäureäthylester ergab α -Äthoxalylglutaconsäurediäthylester (III).

b) Acetondicarbonsäurediäthylester ergab α -Carbäthoxyvinylacetondicarbonsäurediäthylester (IV).

c) Benzoylessigsäureäthylester ergab α-Benzoylglutaconsäurediäthylester (V).

d) Acetylaceton ergab γγ'-Diacetylcrotonsäureäthylester (VII)

e) Benzoylaceton ergab kein Reaktionsprodukt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Die Umsetzung von α -Chloracrylsäureäthylester mit Malonester führte hingegen nicht zu einer offenen Verbindung, sondern zu einem Cyclopropanderivat. Hierüber wird später im Abschnitt 8 berichtet werden.

TABELLE 3

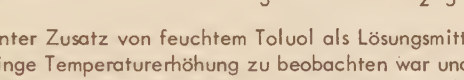
ß-substituierte Acrylsäureester

R_1-CH-R_2 CH=CH $COOC_2H_5$	Siedepunkt	Ausbeute	DNP Schmp.	$FeCl_3$-Reaktion in Methanol
R_1=CH_3-CO R_2= $COOC_2H_5$(I)	$Kp._{12}$ 152-3°	75 % (65 %)+)	146° (II)	rotviolett
R_1=C_2H_5OOC-CO R_2=$COOC_2H_5$ (III)	$Kp._{12}$ 163-4	56 % (33 %)++)	-	dunkelrot
R_1=C_2H_5OOC-CH_2CO R_2= $COOC_2H_5$ (IV)	$Kp._{0,5}$ 152°	57 % (54%)+)	-	dunkel rot
R_1= C_6H_5-CO R_2= $COOC_2H_5$(V)	$Kp._{1,8}$ 247°	70 %	239° (VI)	rotviolett
R_1=CH_3-CO R_2=CH_3-CO (VII)	$Kp._{12}$ 152-3°	61 %	157° (VIII)	dunkelrot

+) aus α,ß-Dichlorpropionsäureäthylester
++) mit Petroläther als Lösungsmittel

3. Anlagerung von α-Chlorcrotonsäureäthylester an ß-Dicarbonylverbindungen

Analog den von uns durchgeführten Anlagerungsreaktionen des α-Chloracrylsäureäthylesters an die Natriumverbindungen der ß-Dicarbonylverbindungen setzten wir nun α-Chlorcrotonsäureäthylester auf die gleiche Weise um. Diese Reaktion laufen nach folgendem allgemeinen Schema ab:



Die Komponenten wurden wieder unter Zusatz von feuchtem Toluol als Lösungsmittel umgesetzt, wobei jeweils eine geringe Temperaturerhöhung zu beobachten war und dann noch einige Stunden unterRückfluss erhitzt. Die Aufarbeitung wurde wie üblich durchgeführt.

a) Acetessigsäureäthylester ergab α-Acetyl-ß-methylglutaconsäurediäthylester (IX). IX wurde bereits von W. Bland und J.F. Thorpe (10) aus Isodehydrazetsäureäthylester und Natriumäthylat in Alkohol bei -5° als farblose Flüssigkeit erhalten.

b) Oxalessigsäureäthylester ergab α-Äthoxalyl-ß-methylglutaconsäurediäthylester (X).

c) Benzoylessigsäureäthylester ergab α-Benzoyl-ß-methylglutaconsäurediäthylester (XII).

d) Acetylaceton ergab keine Reaktionsprodukt.

e) Methylmalonsäurediäthylester ergab α-Carbäthoxy-α,ß-dimethylglutaconsäurediäthylester (XII).
XII wurde bereits von E.H. Farmer, S.C. Ghosal und G.A.R. Kon durch Anlagerung von Tetrol säureäthylester an Methylmalonsäurediäthylester mit Natriumäthylat als farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 170° bei 15 mm erhalten (11).

TABELLE 4

ß-substituierte Crotonsäureester

(siehe Seite 12)

R_1-CH-R_2 CH_3-C=CH $COOC_2H_5$	Siedepunkt	Ausbeute	$FeCl_3$-Reaktion in Methanol
R_1=CH_3-CO R_2=$COOC_2H_5$ (IX)	$Kp._{13}$ 163-4°	53 %	rotbraun
R_1=C_2H_5OOC-CO R_2= $COOC_2H_5$ (X)	$Kp._{0,2}$ 141°	49 %	braun
R_1=C_6H_5-CO R_2= $COOC_2H_5$ (XI)	$Kp._{0,6}$ 165°	61 %	dunkelrot
R_1=$COOC_2H_5$ R_2=$COOC_2H_5$ (XII) H=CH_3	$Kp._{0,3}$ 95-6°	69 %	-

4. Anlagerung von ß-Diacarbonylverbindungen an Brommaleinsäureester.

Als weitere ungesättigte Halogenacrylsäurekomponente setzten wir nun Brommaleinsäuredimethylester auf die gleiche Weise um. Diese Reaktionen laufen nach folgendem Schema ab:

$$R_1\text{-CO-CH}_2\text{-CO-}R_2 \xrightarrow{OH^-} R_1\text{-CO-CH(-CH=C(COOCH}_3\text{)-OOC-CH}_3\text{)-CO-}R_2$$

$$+CH_3OOC\text{-CH=C (Br)-COOCH}_3 \quad -HBr$$

Die Komponenten wurden auch hier wieder unter Zusatz von feuchtem Toluol als Lösungsmittel umgesetzt, wobei jeweils eine geringe Temperaturerhöhung zu beobachten war und dann noch einige Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Aufarbeitung wurde wie üblich durchgeführt.

a) Acetessigsäureäthylester ergab γ-Acetyl-γ-carbäthoxy-ß-carbomethoxycrotonsäuremethylester (XIII).

b) Oxalessigsäureäthylester ergab γ-Äthoxalyl-γ-carbäthoxy-ß-carbomethoxy-crotonsäuremethylester (XIV).

c) Benzoylessigsäureäthylester ergab γ-Benzoyl-γ-carbäthoxy-ß-carbomethoxy-crotonsäuremethylester (XV).

Die Umsetzungen von Brommaleinsäurediäthylester mit Methylmalonsäurediäthylester ergab α -Carbäthoxy-ß-methylaconitsäureäthylester (XVI).
XI wurde bereits von E.H. Farmer, S.C. Ghosal und G.A.R. Kon (11) durch Umsetzung von Natriummethylmalonsäurediäthylester mit Acetylendicarbonsäurediäthylester als farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 206-207° bei 20 mm erhalten.

Die Ergebnisse der Umsetzungen von Brommaleinsäureestern mit den Natriumsalzen der ß-Dicarbonylverbindungen sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

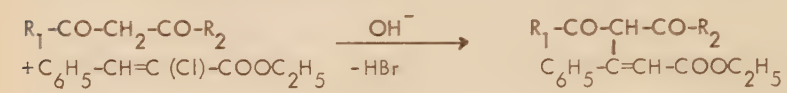
TABELLE 5

Substituierte Maleinsäureester

$R_1 \diagdown C - R_3$ $R_2 \diagup \quad \vert$ $R_4 - C{=}CH{-}CO{-}R_4$	Siedepunkt	Ausbeute	$FeCl_3$-Reaktion in Methanol
$R_1 = CH_3{-}CO$ $R_2 = COOC_2H_5$ $R_3 = H$ $R_4 = OCH_3$ (XIII)	$Kp._{0,2}$ 149°	78 %	dunkeltot
$R_1 = C_2H_5OOC{-}CO$ $R_2 = COOC_2H_5$ $R_3 = H$ $R_4 = OCH_3$ (XIV)	$Kp._{0,4}$ 165°	60 %	dunkelrot
$R_1 = C_6H_5{-}CO$ $R_2 = COOC_2H_5$ $R_3 = H$ $R_4 = OCH_3$ (XV)	$Kp._{0,3}$ 203°	85 %	rotbraun
$R_1 = COOC_2H_5$ $R_2 = COOC_2H_5$ $R_3 = CH_3$ $R_4 = OC_2H_5$ (XVI)	$Kp._{0,3}$ 130°-1°	80 %	

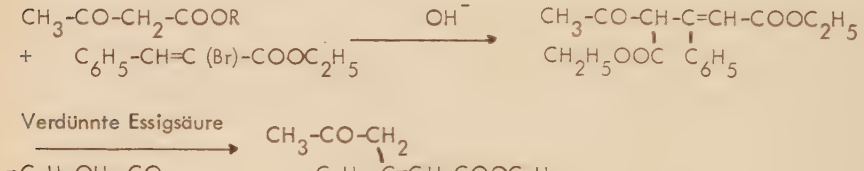
5. Anlagerung von ß-Dicarbonylverbindungen an Bromzimtsäureäthylester

Als nächstes α-Halogenacrylsäurederivat setzten wir in unseren Anlagerungsreaktionen mit ß-Dicarbonylverbindungen den α-Bromzimtsäureäthylester ein. Diese Reaktionen laufen nach folgendem Schema ab:



Die Komponenten wurden auch hier unter Zusatz von feuchtem Toluol als Lösungsmittel umgesetzt, wobei jeweils eine geringe Temperaturerhöhung zu beobachten war und dann noch einige Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Aufarbeitung wurde wie üblich durchgeführt.

a) Acetessigester ergab nach der Aufarbeitung und Ansäuern mit verdünnter Essigsäure unter Verseifung und Abspaltung von Kohlendioxid ß-Acetonyl-ß-phenyl-acrylsäureäthylester (XVII).



b) Methylmalonsäurediäthylester ergab α-Carbäthoxy-ß-phenyl-α-methylglutaconsäurediäthylester (XVIII).
XVIII wurde bereits von E.H. Farmer, S.C.Ghosal und G.A.R. Kon (11) durch Umsetzung von Natriummethylmalonsäurediäthylester mit Phenylpropiolsäureäthylester unter Zusatz von Natriumalkoholat als farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 210-12° bei 13 m erhalten.

c) Äthylmalonsäurediäthylester ergab α-Carbäthoxy-ß-phenyl-α-äthylmalonsäurediäthylester (XIX).
XIX wurde auch von den oben genannten Autoren wie beschrieben aus Äthylmalonsäurediäthylester als farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 212-13° bei 10 mm erhalten.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

TABELLE 6

Übersicht über die dargestellten ß-substituierten Zimtsäureester

$R_1 \diagdown C - R_3$ $R_2 \diagup \quad \vert$ $H_5C_6\text{-}C{=}CH\text{-}COOC_2H_5$	Siedepunkt	Ausbeute
$R_1{=}CH_3\text{-}CO\text{-}$ $R_2{=}H$ $R_3{=}H$ XVII	$Kp._{0,3}$ 99°	60 %
$R_1{=}C_2H_5OOC\text{-}$ $R_2{=}C_2H_5OOC\text{-}$ $R_3{=}CH_3$ XVIII	$Kp._{0,4}$ 120°	65 %
$R_1{=}C_2H_5OOC\text{-}$ $R_2{=}C_2H_5OOC\text{-}$ $R_3{=}C_2H_5$ XIX	$Kp._{0,3}$ 123°	60 %

6. Anlagerung von ß-Dicarbonylverbindungen an α-Chloracrylnitril

Als weiteres α-Halogen- α,ß-ungesättiges Carbonsäurederivat setzten wir α-Chloracrylnitril mit den Natriumverbindungen der ß-Dicarbonylverbindungen um. Diese Reaktionen laufen nach folgendem allgemeinen Schema ab:

$$R_1\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}R_2 + CH_2{=}C(Cl)\text{-}CN \xrightarrow[-HCl]{OH^-} R_1\text{-}CO\text{-}\underset{\displaystyle CH{=}CH\text{-}CN}{\underset{|}{CH}}\text{-}CO\text{-}R_2$$

Die Anlagerungsreaktionen wurden in feuchtem Toluol als Lösungsmittel durchgeführt, wobei jeweils eine starke Temperaturerhöhung zu beobachten war. Das Reaktionsgemisch wurde noch einige Stunden unter Rückfluss erhitzt und wie mehrfach beschrieben aufgearbeitet.

a) Acetessigester ergab γ-Acetyl-γ-carbäthoxycrotonsäurenitril (XX).

b) α-Benzylacetessigester ergab γ-Acetyl-γ-carbäthoxy-γ-benzylcrotonsäurenitril (XXII).

c) Oxalessigester ergab γ-Äthoxalyl-γ-carbäthoxycrotonsäurenitril (XXIII).

d) Benzoylessigester ergab γ-Benzoyl-γ-carbäthoxycrotonsäurenitril (XXV).

e) Methylmalonester ergab γγ-Dicarbäthoxy-γ-methylcrotonsäurenitril (XXVII). Die Durchführung dieser Reaktion bei Zimmertemperatur ergab das chlorhaltige Zwischenprodukt, das γγ-Dicarbäthoxy-γ-methyl-α-chlorbuttersäurenitril (XXVIII).

Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengefasst:

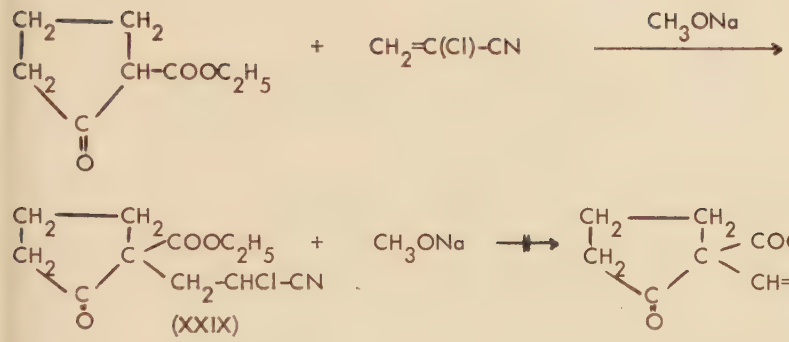
TABELLE 7

Übersicht über die dargestellten γ-substituierten Crotonsäurenitrile

$R_1 \diagdown R_2 \diagup$ C-$COOC_2H_5$ CH=CH-CN	Siedepunkt	Ausbeute	2,4-Dinitrophenyl-hydrazon (Schmp.)
R_1=CH_3-CO R_2= H (XX)	$Kp._{12}$ 142-3°	62 %	184-5° (XXI)
R_1=CH_3-CO R_2=C_6H_5-CH_2 (XXII)	$Kp._{0,2}$ 162-3°	80 %	-
R_1=C_2H_5OOC R_2= H (XXIII)	$Kp._{0,4}$ 115-6°	70 %	230° (XXIV)
R_1=C_6H_5-CO R_2= H (XXV)	$Kp._{0,1}$ 102-3°	73 %	238° (XXVI)
R_1= C_2H_5OOC R_2= CH_3 (XXVII)	$Kp._{0,3}$ 145-6°	68 %	-

7. Anlagerung von α-Chloracrylnitril an Cyclopentanoncarbonsäureester

Im Verlauf unserer Versuche erschien es interessant auch cyclische ß-Dicarbonylverbindungen einzusetzen. Als Beispiel wählten wir den Cyclopentanoncarbonsäureäthylester, der mit α-Chloracrylnitril nach folgendem Schema reagieren müsste:

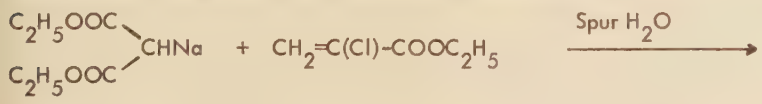


Auf Grund unserer Versuche konnten wir feststellen, dass die Reaktion unter den angegebenen Bedingungen nur bis zu dem chlorhaltigen Zwischenprodukt verläuft. Als Endprodukt konnten wir α-(ß-Chlor-ß-Cyanäthyl)-cyclopentanoncarbonsäureäthylester isolieren.

Zur Durchführung der Reaktion setzten wir 1 Mol Cyclopentanoncarbonsäureäthylester und 2 Mol Natriummethylat in nicht getrocknetem Toluol mit 1 Mol α-Chloracrylnitril um, wobei eine erhebliche Temperaturerhöhung zu beobachten war. Das Reaktionsgemisch wurde noch einige Stunden unter Rückfluss erhitzt, mit Wasser versetzt, die Toluolphase abgetrennt und im Scheidetrichter mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im Hochvakuum rektifiziert. Es wurde eine farblose Flüssigkeit erhalten, die bei 0,3 mm einen Siedepunkt von 154° zeigte. Die Verbindung reagierte nicht mit methanolischer Eisen-III-chloridlösung, Bromwasser und alkalischer Kaliumpermanganatlösung. Die Beilsteinprobe zeigte Chlor im Molekül an. Auf Grund der chemischen Eigenschaften und des Ergebnisses der Analyse konnten wir das erhaltene Produkt als α-(ß-Chlor-ß-cyanäthyl)-cyclopentanoncarbonsäureäthylester (XXIX) identifizieren. Die Ausbeute betrug 52 % d.Th.

8. Anlagerung von Moonsäurediäthylester an α-Halogen-α,ß-ungesättigte Carbonsäurederivate.

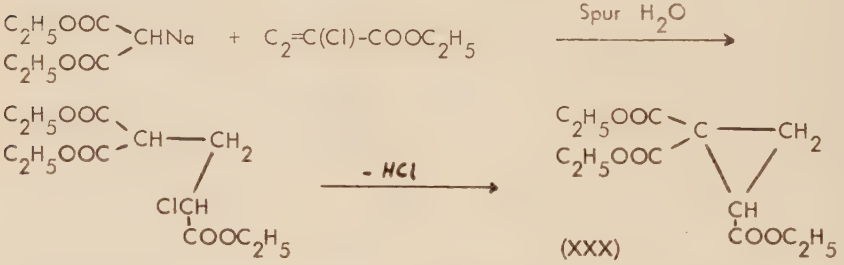
Entsprechend unseren vorhergehenden Versuchen müsste die Umsetzung von α-Chloracrylsäureäthylester mit Natriummalonsäurediäthylester nach folgendem Schema unter Bildung von α-Carbäthoxyglutaconsäurediäthylester ablaufen:



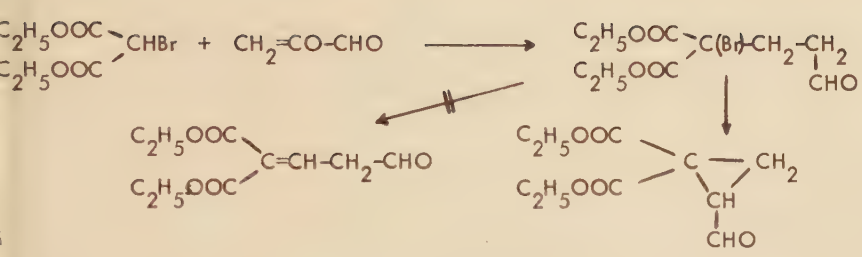
In der älteren Literatur wird diese Verbindung als farbloses Öl vom Siedepunkt 176° bei 17 mm beschrieben. M.Guthzeit und L. Laska erhielten sie durch alkalische Spaltung von Äthoxycumalinsäureester (12).

Wir setzten in unserem Versuch 2 Mol Natriummalonsäurediäthylester mit 1 Mol α-Chloracrylsäureäthylester in nicht getrocknetem Toluol um, wobei eine geringe Temperaturerhöhung zu beobachten war. Das Reaktionsgemisch wurde noch einige Stunden unter Rückfluss erhitzt und wie mehrfach beschrieben aufgearbeitet. Wir erhielten in 61%iger Ausbeute ein farbloses Öl, das bei 12 mm einen Siedepunkt von 158° zeigte.
Auf Grund der übereinstimmenden Eigenschaften und des Siedepunktes erwies es sich als mit dem von M. Guthzeit und L. Laska beschriebenen Produkt identisch.
Jedoch kamen uns gegen die Konstitution als α-Carbäthoxyglutaconsäurediäthylester Bedenken, weil das Produkt Bromwasser nur langsam entfärbte und gegen alkalische Kaliumpermanganatlösung beständig war.

Als weitere Möglichkeit kam deshalb eine Cyclopropanstruktur in Frage, die sich aus dem zunächst gebildeten Additionsprodukt durch Chlorwasserstoffabspaltung in α,β-Stellung bilden müsste.

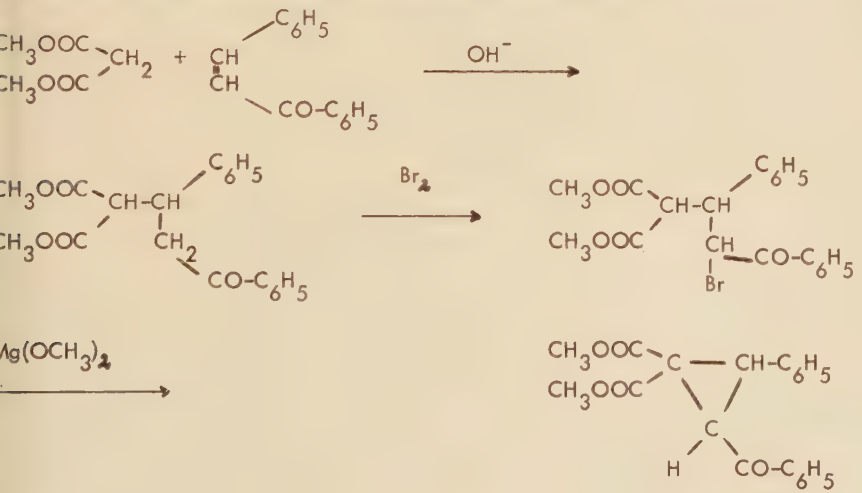


Eine ähnliche Umsetzung beschreibt D.T. Werner (13). Aus Brommalonsäurediäthylester und Acrolein in Anwesenheit von Natriumäthylat bzw. Tributylamin glaubte er durch Michaeladdition und Bromwasserstoffabspaltung 4,4-Dicarbäthoxy-3-butenal erhalten zu haben. Als Beweis führte er die katalytische Hydrierung zu β,γ-Dicarbäthoxybutyraldehyd an. In einer neueren Veröffentlichung (14) weist er jedoch darauf hin, dass die Bromwasserstoffabspaltung auch in anderer Weise erfolgen kann und damit zu einer Cyclopropanstruktur führen kann. Wenn bei dieser Reaktion von Brommalonsäurediäthylester mit Acrolein der Cyclopropanring gebildet wird, so müsste an Stelle des vorher angenommenen 4,4-Dicarbäthoxy-3-butenal das 1,1-Dicarbäthoxy-2-formyl-cyclopropan entstehen.



Dass dies auch tatsächlich der Fall ist, konnte er schliesslich mit Hilfe des UR-Spektrums beweisen (15a-c).
Dieses zeigt die für Cyclopropanderivate geforderten starken Absorptionsmaxima bei 1002-1015 cm^{-1}, 856 cm^{-1} und eine charakteristische CH-Bande bei 3070 cm^{-1}. Die Untersuchung im nahen Ultrarot ergab Absorptionsmaxima bei 6061 cm^{-1} und 4444 cm^{-1}, die nach W.H. Washburn und M.J. Mahoney (16) besonders charakteristisch für Cyclopropanderivate sein sollen.

Eine ähnliche Bromwasserstoffabspaltung ist in α,γ-Stellung auch bei Kohler und Conant beschrieben. (17)
Sie lagerten Benzalacetophenon an Malonsäuredimethylester an und bromierten das durch Michaeladdition gewonnene Reaktionsprodukt. Durch Bromwasserstoffabspaltung mit Magnesiummethylat erhielten,die genannten Autoren ebenfalls ein Cyclopropanderivat, was durch folgende Reaktionsgleichungen gezeigt wurde:

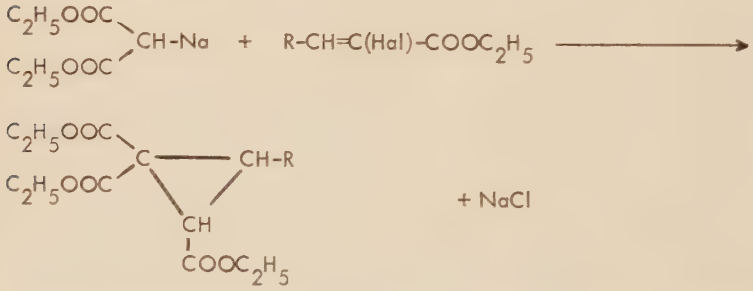


Da bei unserer Verbindung zwischen offener und Cyclopropanstruktur zu unterscheiden war, untersuchten wir sie auch im UR-Spektrographen. Das UR-Spektrum zeigte nun ebenfalls Absorptionsmaxima, die die Dreiringstruktur unseres Produktes bewiesen. Hierauf werden wir später bei der Diskussion der UR-Spektren noch ausführlich eingehen.

Bei dem Reaktionsprodukt, das wir bei der Anlagerung von α-Chloracrylsäureäthylester an Natriummalonsäurediäthylester erhalten haben, handelt es sich also in Wirklichkeit um das 1,1,2-Tricarbäthoxy-cyclopropan (XXX).
Dies beweist auch die Verseifung unseres Produktes mit konzentrierter Natronlauge, die zur 1,1,2-Cyclopropantricarbonsäure (XXXI) führte. Die erhaltenen farblosen Kristalle vom Schmelzpunkt 182-183° stimmten mit den Angaben von M. Conrad und M. Guthzeit (18) überein.
1,1,2-Tricarbäthoxycyclopropan wurde auch von M. Conrad und M. Guthzeit durch Umsetzung von α,ß-Dibrompropionsäureäthylester mit Malonsäurediäthylester und Natriumalkoholat als farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 270 - 280° erhalten (18).
Die genannten Autoren nahmen hierbei an, dass sich die Dinatriumverbindung des Malonsäurediäthylester direkt mit dem α,ß-Dibrompropionsäureäthylester umsetzen soll. Dies ist aber nach unseren Untersuchungen sicher nicht der Fall.

9. Umsetzungen von weiteren α-Halogen-α,ß-ungesättigten Carbonsäurederivaten mit Malonsäurediäthylester

Bei der Durchführung unserer Versuche mit dem Natriumsalz des Malonesters setzten wir noch α-Chlorcrotonsäureäthylester, Brommaleinsäurediäthylester und α-Bromzimtsäureäthylester ein. Wir erhielten in jedem Fall die erwarteten Cyclopropanderivate nach folgendem Reaktionsschema:



Die Reaktionen wurden wie im Abschnitt 14 beschrieben durchgeführt. Die Umsetzungsprodukte entfärbten Bromwasser nur langsam und waren gegen alkalische Kaliumpermangana lösung beständig.

a) α-Chlorcrotonsäureäthylester ergab 1,1,2-Tricarbäthoxy-3-methyl-cyclopropan (XXX XXXII wurde bereits von E. Hjelt (19) aus Natriummalonsäurediäthylester und α-Brom-

crotonsäureäthylester als farbloses Öl vom Siedepunkt 163-164° bei 15 mm erhalten.

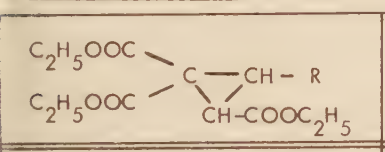
b) Brommaleinsäurediäthylester ergab 1,1,2,3-Tetracarbäthoxycyclopropan (XXXIII). XXXIII wurde auf gleichem Wege von G. Schacherl (20) als farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 220-230° bei 40 mm erhalten und von E. Buchner und H. Witter (21) als Cyclopropanderivat erkannt.

c) α -Bromzimtsäureäthylester ergab 1,1,2-Tricarbäthoxy-3-phenylcyclopropan (XXXIV). XXXIV wurde bereits von W. Haerdi und J.F. Thorpe (22) aus α ,ß-Dibromhydrozimtsäureester und Natriummalonester in Alkohol als farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 208-211° bei 16 mm erhalten. Die genannten Autoren nahmen hierbei an, dass sich die Dinatriumverbindung des Malonesters direkt mit dem α ,ß-Dibromhydrozimtsäureester umsetzten soll. Unsere Untersuchungen ergaben jedoch eindeutig, dass die Reaktion über eine Michaeladdition abläuft.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

TABELLE 8

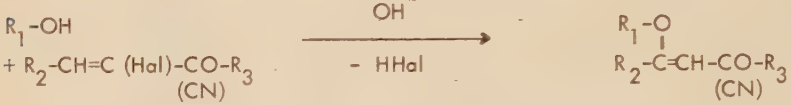
Cyclopropanderivate

	Siedepunkt	Ausbeute
R= H (XXX)	$Kp._{12}$ 158°	61 %
R= CH_3 (XXXII)	$Kp._{0,7}$ 94-5°	57 %
R= $COOC_2H_5$ (XXXIII)	$Kp._{0,7}$ 80 %	53 %
R= C_6H_5 (XXXIV)	$Kp._{0,8}$ 130-1°	60 %

Wie unsere Versuche zeigen führt die Anlagerung von α -Halogen α ,ß-ungesättigten Carbonsäurederivaten an unsubstituierte Malonsäureester in jedem Fall zu einer Cyclopropanstruktur. Der Reaktionsablauf, der über eine Michaeladdition und eine Halogenwasserstoffabspaltung in α,γ -Stellung unter Bildung eines Cyclopropanderivats führt, konnte eindeutig sichergestellt werden.

IV. Versuche zur Umsetzung von α-Halogen-α,ß-ungesättigten Carbonsäure-derivaten und α,ß-Dihalogencarbonsäurederivaten mit Methanol, Athanol und Phenol

Reaktionsschema:



Als Beispiele werden Michaeladditionen mit folgenden Komponenten beschrieben:

Alkohole

$R_1 = CH_3$ Methanol

$R_1 = C_2H_5$ Äthanol

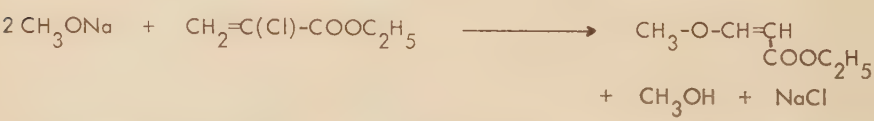
$R_1 = C_6H_5$ Phenol

α-Halogen-α,ß-ungesättigte Carbonsäurederivate

$R_2 = H$ $R_3 = OC_2H_5$ α-Chloracrylsäureäthylester

$R_2 = H$ α-Chloracrylnitril

Wie wir im Abschnitt III 1a bereits erwähnt haben, reagierte das als Katalysator für die Michaeladdition von α-Chloracrylsäureäthylester an Acetessigester verwendete Natriummethylat selbst mit dem α-Chloracrylsäureäthylester.
Diese Additionsreaktion müsste unter nachfolgender Chlorwasserstoffabspaltung zu ß-Methoxyacrylsäureäthylester führen:



Zur Durchführung dieses Versuches lösten wir 2 Mol Natrium in absolutem Methanol und tropften eine Lösung von 1 Mol α-Chloracrylsäureäthylester in Methanol zu. Hierbei konnten wir eine starke Temperaturerhöhung und Kochsalzabscheidung beobachten. Das Reaktionsgemisch wurde noch einige Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Das Methano

wurde im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit verdünnter Essigsäure angesäuert. Das Reaktionsprodukt wurde mit Toluol extrahiert, die Toluolschicht mit Wasser neutral gewaschen und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Bei dem Versuch den Rückstand im Hochvakuum zu destillieren trat Polymerisation ein.
Der Rückstand reagierte mit schwefelsaurer, methanolischer 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung und wir konnten gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 151° isolieren.
Die Analyse stimmte mit dem 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Acetaldehyds überein.
Die Entstehung von Acetaldehyd lässt sich durch folgenden Reaktionsablauf erklären:

$$CH_3\text{-}O\text{-}CH{=}CH\text{-}COOC_2H_5 \xrightarrow[H_2O]{H^+} CH_3OH + OHC\text{-}CH_2\text{-}COOC_2H_5 \xrightarrow{H^+}$$

$$CH_3\text{-}CHO + C_2H_5OH + CO_2$$

Die analogen Versuche mit Natriumäthylat brachten dieselben Ergebnisse.

In einem weiteren Versuch setzten wir Natriumäthylat mit α,ß-Dichlorpropionitril um. Dabei erfolgte nur eine Chlorwasserstoffabspaltung aus dem α,ß-Dichlorpropionitril. Als Reaktionsprodukt konnten wir α-Chloracrylnitril isolieren, die Bildung des erwarteten Vinyläthers konnte nicht beobachtet werden.

Weiterhin versuchten wir auch Phenolkalium mit α,ß-Dichlorcarbonsäureestern umzusetzen und nahmen an, dass die Reaktion nach folgendem Schema abläuft:

$$C_6H_5\text{-}O\text{-}K + R\text{-}CHCl\text{-}CHCl\text{-}COOC_2H_5 \xrightarrow{C_6H_5\text{-}OK}$$

$$C_6H_5\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CHCl\text{-}COOC_2H_5 + KCl \xrightarrow{}$$

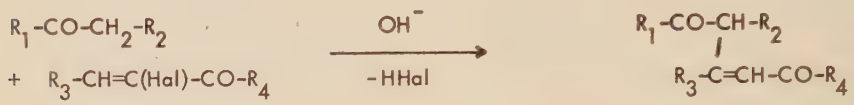
$$C_6H_5\text{-}O\text{-}CH{=}CH\text{-}COOC_2H_5 + KCl + C_6H_5OH$$

Zur Durchführung dieses Versuches setzten wir 2 Mol Phenolkalium mit 1 Mol α,ß-Dichlorbuttersäureäthylester in nicht getrocknetem Toluol um und erhitzten das Reaktionsgemisch noch 3 Stunden auf 130° . Nach dem Ansäuern mit Eisessig wurde wie mehrfach beschrieben aufgearbeitet. Als Reaktionsprodukte konnten wir auch hier nur α-Chlorcrotonsäureäthylester und Phenol isolieren, dies bedeutet, dass das Phenolkalium mit dem α,ß-Dichlorbuttersäureäthylester unter Chlorwasserstoffabspaltung reagierte. Die Bildung eines Vinyläthers konnten wir in keinem Fall beobachten.

Im Gegensatz zu diesen Ergebnissen konnten wir feststellen, dass Thiophenolnatrium mit α-Chloracrylsäureäthylester und α-Chloracrylnitril unter Bildung der entsprechenden ungesättigten Thioäther reagierte. Hierauf soll später noch ausführlich eingegangen werden.

V. Versuche zur Anlagerung von Ketonen an α-Halogen- α,ß-ungesättigte Carbonsäurederivate.

Reaktionsschema:



Als Beispiele werden Michaeladdition mit folgenden Komponenten beschrieben:

Ketone

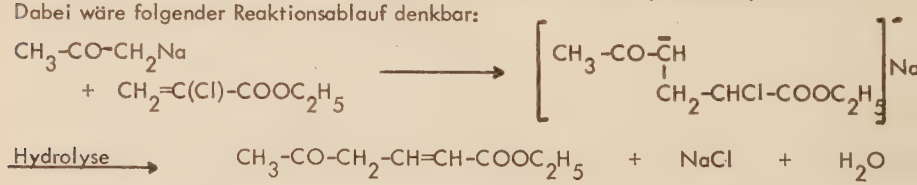
$R_1 = CH_3$	$R_2 = H$	Aceton
$R_1 = C_6H_5$	$R_2 = H$	Acetophenon
$R_1 = CH_3$	$R_2 = C_6H_5$	Phenylaceton

α-Halogen- α,ß-ungesättigtes Carbonsäurederivat

$R_3 = H$	$R_4 = OC_2H_5$	α-Chloracrylsäureäthylester

1. Versuch zur Anlagerung von Aceton an α-Chloracrylsäureäthylester

In den vorhergehenden Abschnitten konnten wir zeigen, dass Anlagerungsreaktionen von ß-Dicarbonylverbindungen an α-Halogenacrylsäurederivate in allen Fällen zum Ziele führten. Wir versuchten nun auch einfache Ketone unserer Reaktion zugänglich zu machen und setzten zunächst Acetonnatrium und α-Chloracrylsäureäthylester ein. Dabei wäre folgender Reaktionsablauf denkbar:



Es zeigte sich aber, dass frisch aus Aceton und Natrium bei -25° in abs. Äther hergestelltes Acetonnatrium weder in absolutem noch in feuchtem Toluol mit α-Chloracrylsäureester reagierte. Es konnten lediglich die Ausgangsprodukte Aceton und α-Chloracrylsäureester zurückgewonnen werden.

2. Versuch zur Anlagerung von Acetophenon an α-Chloracrylsäureäthylester

Ähnlich wie oben, versuchten wir auch Acetophenonnatrium mit α-Chloracrylsäureäthylester umzusetzen. Aber auch hier zeigte sich, dass keine Reaktion eintrat.

Auf Grund der geschilderten Versuchsergebnisse müssen wir annehmen, dass die CH-Acidität einer CH-Bindung unter dem Einfluss nur einer Ketogruppe zu gering ist, um eine Michaeladdition von einfachen Ketonen an α-Halogenacrylsäurederivate zu ermöglichen.

3. Umsetzung von α,ß-Dichlorpropionsäureester mit Phenylaceton.

In einem weiteren Versuch stellten wir fest, dass die doppelseitige Aktivierung der Methylengruppe eines Ketons, wie sie im Phenylaceton gegeben ist, ausreicht um eine Michaeladdition an α-Halogen- α,ß-ungesättigte Carbonsäurederivate zu ermöglichen. Bei der Umsetzung von Phenylaceton mit Natriummethylat und α,ß-Dichlorpropionsäureäthylester läuft die Reaktion nach folgendem Schema ab:

$$CH_2Cl\text{-}CHCl\text{-}COOC_2H_5 + CH_3ONa \longrightarrow CH_2{=}C(Cl)\text{-}COOC_2H_5 + NaCl + CH_3OH$$

$$C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CH_3 + CH_2{=}C(Cl)\text{-}COOC_2H_5 \xrightarrow{CH_3\ ONa}$$

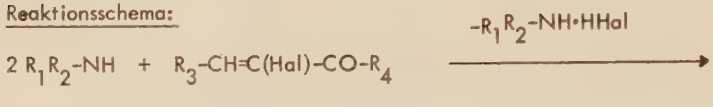
$$C_6H_5\text{-}\underset{\displaystyle CH{=}CH\text{-}COOC_2H_5}{\underset{|}{CH}}\text{-}CO\text{-}CH_3 + CH_3OH + NaCl$$

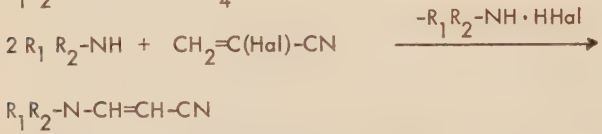
(XXXV)

Im einzelnen wurde wie folgt vorgegangen:
2 Mol Natriummethylat wurden in nicht getrocknetem Toluol aufgeschlämmt und 1 Mol Phenylaceton zugetropft, wobei sich das Natriumsalz abschied. Dann wurde die Lösung von 1 Mol α,ß-Dichlorpropionsäureäthylester zugetropft, wobei eine starke Temperaturerhöhung zu beobachten war. Das Reaktionsgemisch wurde 8 Stunden bei 80-90° gerührt, mit verdünnter Essigsäure angesäuert und wie üblich aufgearbeitet. Durch Fraktionieren im Hochvakuum erhielten wir eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 170-171° bei 0,9 mm, die nach einiger Zeit erstarrte. Durch Anreiben mit Benzol konnten wir farblose Kristalle isolieren, die einen Schmelzpunkt von 120-121° zeigten. Ausbeute: 65 % d.Th. Die erhaltene Verbindung zeigte eine rotbraune Eisen-III-chloridreaktion, entfärbte Bromwasser und eine sodaalkalische Kaliumpermanganatlösung. Die Beilsteinprobe zeigte kein Chlor mehr im Molekül an. Auf Grund dieser chemischen Eigenschaften und des Ergebnisses der Analyse konnte die erhaltene Substanz als γ-Phenyl-γ-acetylcrotonsäureäthylester (XXXV) identifiziert werden.

VI. Reaktionen von Aminen mit α -Halogen- α,ß-ungesättigten Carbonsäurederivaten

Reaktionsschema:





Als Beispiele werden Michaeladditionen mit folgenden Komponenten beschrieben:

Amine:

$R_1 = H$	$R_2 = C_6H_5$	Anilin
$R_1 = CH_3$	$R_2 = C_6H_5$	N-Methylanilin
$R_1 = C_2H_5$	$R_2 = C_2H_5$	Diäthylamin
$R_1 = C_4H_9$	$R_2 = C_4H_9$	Dibutylamin
$R_1 + R_2 = -(CH_2)_5-$		Piperidin
$R_1 + R_2 = -(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$		Morpholin
		Phtalsäureimid

α -Halogen- α,ß-ungesättigte Carbonsäurederivate

$R_3 = H$	$R_4 = OC_2H_5$	α -Chloracrylsäureäthylester
$R_3 = CH_3$	$R_4 = OC_2H_5$	α -Chlorcrotonsäureäthylester
$R_3 = COOCH_3$	$R_4 = OCH_3$	Brommaleinsäurediäthylester
$R_3 = C_6H_5$	$R_4 = OC_2H_5$	α -Bromzimtsäureäthylester
$R_3 = H$		α -Chloracrylnitril

1. Anlagerung von Aminen an α -Chloracrylsäureäthylester.

Wie wir durch unsere Versuche im Abschnitt IV zeigen konnten, reagiert der α -Chloracrylsäureäthylester auch mit Aminen nach folgendem allgemeinen Schema:

$$2\, R_1R_2\text{-NH} + CH_2{=}C(Cl)\text{-}COOC_2H_5 \longrightarrow$$

$$R_1R_2\text{-N-CH} = CH\text{-}COOC_2H_5 + R_1R_2\,NH \cdot HCl$$

Zur Durchführung unserer Versuche lösten wir 2 Mol des Amins in nicht getrocknetem Toluol und tropften die Lösung von 1 Mol α -Chloracrylsäureäthylester in Toluol zu, wobei jeweils eine Temperaturerhöhung zu beobachten war. Das Reaktionsgemisch wurde noch einige Stunden auf dem Wasserbad erhitzt und nach dem Abkühlen das Hydrochlorid des entsprechenden Amins abfiltriert. Die Toluolphase wurde mit Wasser gewaschen und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde im Vakuum rektifiziert.

a) Anilin ergab kein Reaktionsprodukt.
Den erwarteten ß-Anlino-acrylsäureester erhielten F. Strauss und W. Voss (8) durch Umsetzung von Propiolsäureäthylester und Anilin als farblose Nadeln, die einen Schmelzpunkt von 114° zeigten.

b) N-Methylanilin ergab kein Reaktionsprodukt.

c) Diäthylamin ergab ß-Diäthylaminoacrylsäureäthylester (XXXVI).
XXXVI wurde bereits von F. Strauss und W. Voss (8) aus Diäthylamin und Propiolsäureäthylester als farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 129-130° bei 18 mm erhalten.
P.L.De Benneville (23) stellten XXXVI durch Umsetzung von ß-Äthoxyacrylsäureäthylester mit Diäthylamin unter Zusatz von Kaliumcarbonat dar.

d) Piperidin ergab ß-Piperidinoacrylsäureäthylester (XXXVII).
XXXVII wurde bereits von P.L. De Benneville (23) durch Umsetzung von ß-Äthoxyacrylsäureäthylester mit Piperidin unter Zusatz von Kaliumcarbonat dargestellt.

e) Mopholin ergab ß-Morpholinacrylsäureäthylester (XXXVIII).
Auch XXXVIII wurde von dem oben genannten Autor (23) wie angegeben mit Morpholin erhalten.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

TABELLE 9

ß-Aminoacrylsäureester

R_1 / R_2 > N-CH=CH-COOC$_2$H$_5$	Siedepunkt	Ausbeute
$R_1 = C_2H_5$ $R_2 = C_2H_5$ (XXXVI)	$Kp._{11}$ 115-7°	70 % (67 % +)
$R_1 + R_2 = -(CH_2)_5-$ (XXXVII)	$Kp._{14}$ 150-2°	63 % (60 % ++)
$R_1 + R_2 =$ $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$ (XXXVIII)	$Kp._{0,6}$ 136-8°	58 % (50 % +++)

+) mit Petroläther als Lösungsmittel
++) mit Äther als Lösungsmittel
+++) mit Benzol als Lösungsmittel

Es sei noch erwähnt, dass derartige ß-Aminoacrylsäurederivate, wie P.L. De Benneville (23) mitteilt, als Ausgangsprodukte zur Darstellung pharmazeutischer Produkte und Insektizi Anwendung finden können.
Durch unsere neue Synthese sind Verbindungen dieser Art wesentlich einfacher darzustellen was bei dem oben angegebenen Verwendungszweck von Interesse sein dürfte.

2. Anlagerung von Aminen an α-Halogen- α,ß-ungesättigte Carbonsäurederivate

Analog den von uns durchgeführten Anlagerungsreaktionen von Aminen an α-Chloracryl-säureäthylester wurden in den nächsten Versuchen weitere α-Halogen- α,ß-ungesättigte Carbonsäurederivate mit sekundären Aminen umgesetzt. Die beschriebenen Reaktionen laufe nach folgendem allgemeinen Schema ab:

$$2\,R_1R_2\text{-NH} + R_3\text{-CH=C(Cl)(Br)-COOR}_4 \longrightarrow$$

$$R_1R_2\text{-N-C(R}_3\text{)=CH-COOR}_4 + R_1R_2\text{-NH}\cdot\text{HCl (HBr)}$$

Zur Durchführung der Reaktion wurden wieder 2 Mol des sekundären Amins mit 1 Mol α -Halogen- α, ß-ungesättigtem Carbonsäurederivat in feuchtem Toluol umgesetzt. Dabei konnte immer eine Temperaturerhöhung beobachtet werden. Nachdem noch einige Stunden unter Rückfluss erhitzt wurde, haben wir nach den üblichen Methoden aufgearbeitet.

a) α -Chlorcrotonsäureäthylester und Piperidin ergaben ß-Piperidinocrotonsäureäthylester(IXL). IXL wurde bereits von E. Knoevenagel (24) durch Umsetzung von Piperidin mit Acetessigester als blassgelbes Öl vom Siedepunkt 165° bei 15 mm erhalten.

b) α -Chlorcrotonsäureäthylester und Morpholin ergaben ß-Morpholino-crotonsäureäthylester (XL).

c) Brommaleinsäuredimethylester und Morpholin ergaben Morpholino-maleinsäuredimethylester (XLII).
XLII wurde bereits von E.J. Grinblat und J.Ya. Rostovskii (26) durch Umsetzung von Acetylendicarbonsäuredimethylester mit Morpholin als farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 57-59° erhalten.

d) Brommaleinsäurediäthylester und Diäthylamin ergaben Diäthylamino-maleinsäurediäthylester (XLIII).
XLIII wurde bereits von S. Ruhemann und A.V. Cunnington (25) durch Umsetzung von Acetylendicarbonsäurediäthylester mit Diäthylamin als gelbes Öl vom Siedepunkt 180° bei 13 mm erhalten.

f) Brommaleinsäurediäthylester und Piperidin ergaben Piperidino-maleinsäurediäthylester (XLIV). XLIV wurde bereits von S. Ruhemann und A.V. Cunnington (25) durch Umsetzung von Piperidin mit Acetylendicarbonsäurediäthylester als gelbliches Öl vom Siedepunkt 210° bei 16 mm erhalten.

g) α -Bromzimtsäureäthylester und Diäthylamin ergaben ß-Diäthylamino-zimtsäureäthylester (XLV).
XLV wurde auch von S. Ruhemann und A.V. Cunnington (25) durch Umsetzung von Phenylpropiolsäureäthylester mit Diäthylamin als gelbliches Öl vom Siedepunkt 188° bei 14 mm erhalten.

Die Ergebnisse der beschriebenen Umsetzungen sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

Die Umsetzungen von α -Chloracrylnitril mit sekundären Aminen führten dagegen nicht zu den erwarteten ungesättigten Nitrilen, sondern zu gesättigten, chlorhaltigen Produkten

Hierüber wird im nächsten Abschnitt berichtet werden.

TABELLE 10

ß-substituierte-ß-aminoacrylsäureester

$R_1 \diagdown R_2 \diagup N\text{-}C(R_3)=CH\text{-}COOR_4$	Siedepunkt Schmelzpunkt	Ausbeute
$R_1 + R_2 = -(CH_2)_5-$ $R_3 = CH_3$ $R_4 = C_2H_5$ (IXL)	$Kp._{12}$ 158-9°	60 %
$R_1 + R_2 = -(CH_2)-O-(CH_2)_2$ $R_3 = CH_2$ $R_4 = C_2H_5$ (XL)	$Kp._{12}$ 170 °	65 %
$R_1 + R_2 = -(CH_2)_5-$ $R_3 = COOCH_3$ $R_4 = CH_3$ (XLI)	Schmp. 81-2°	88 %
$R_1 + R_2 = -(CH_2)_2-O-(CH_2)_2$ $R_3 = COOCH_3$ $R_4 = CH_3$ (XLII)	Schmp. 57°	65 %
$R_1 = R_2 = C_2H_5$ $R_3 = COOC_2H_5$ $R_4 = C_2H_5$ (XLIII)	$Kp._{0,3}$ 99-100°	68 %
$R_1 + R_2 = -(CH_2)_5-$ $R_3 = COOC_2H_5$ $R_4 = C_2H_5$ (XLIV)	$Kp._{0,2}$ 120-1°	75 %
$R_1 = R_2 = C_2H_5$ $R_3 = C_6H_5$ $R_4 = C_2H_5$ (XLV)	$Kp._{0,3}$ 106-7°	70 %

3. Anlagerung von Aminen an α-Chloracrylnitril

Wie wir im vorhergehenden Abschnitt bereits erwähnten führt die Anlagerung von sekundären Aminen an α - Chloracrylnitril nicht zu den erwarteten ungesättigten Nitrilen, sondern zu gesättigten, chlorhaltigen Rekationsprodukten. Wir nehmen in diesem Fall deshalb folgenden Reaktionsablauf an:

$$R_1R_2\text{-NH} + CH_2=C(Cl)\text{-CN} \longrightarrow R_1R_2\text{-N-}CH_2\text{-CHCl-CN}$$

Zur Durchführung dieser Reaktionen setzten wir 2 Mol des entsprechenden Amins mit 1 Mol α -Chloracrylnitril in nicht getrocknetem Toluol um, wobei wir jeweils eine starke Temperaturerhöhung beobachten konnten. Das Reaktionsgemisch wurde einige Stunden bei Zimmertemperatur gerührt und wie mehrfach beschrieben aufgearbeitet. Die erhaltenen Reaktionsprodukte zeigten positive Beilsteinprobe und entfärbten Bromwasser nicht.

Mehrstündiges Erhitzen des Reaktionsgemisches führte ebenso wie 70 stündiges Erhitzen des Reaktionsproduktes in trockenem Benzol nach K. D. Gundermann (27) zu Verharzung bei der Destillation im Hochvakuum unter Stickstoff.

a) Dibutylamin ergab α -Chlor-ß-dibutylaminopropionitril (XLVI).

b) N-Methylanilin ergab kein Reaktionsprodukt.

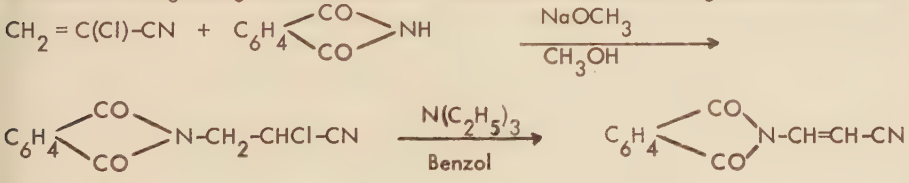
c) Piperidin ergab α -Chlor -ß-piperidinopropionitril (XLVII).

d) Morpholin ergab α -Chlor-ß-morpholinopropionitril (XLVIII)

Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 - Seite 32 - zusammengefasst.

4. Anlagerung von α -Chloracrylnitril an Phtalsäureimid.

Bei der Anlagerung des α -Chloracrylnitrils an das Natriumsalz des Phthalimids konnten wir aus der zunächst erhaltenen gesättigten, chlorhaltigen Verbindung durch 70 stündiges Erhitzen in Benzol das ungesättigte Nitril erhalten. Die Reaktion läuft nach folgendem Schema ab:



(IL)

TABELLE 11

N-substituierte-β-Amino-α-Chlorpropionitrile

$R_1 > R_2$ N-CH_2-CHCl-CN	Siedepunkt	Ausbeute
$R_1 = C_4H_9$ $R_2 = C_4H_9$ (XLVI)	$Kp._{0,2}$ 107-8°	63 %
$R_1 + R_2 = -(CH_2)_5-$ (XLVII)	$Kp._{0,3}$ 85°	50 %
$R_1 + R_2 =$ $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$ (XLVIII)	$Kp._{0,4}$ 112-3°	45 %

Zur Durchführung dieses Versuches wurde 1 Mol Natriummethylat in nicht getrocknetem Toluol aufgeschlämmt und 1 Mol Phthalimid zugegeben, wobei sich das Natriumsalz abschied Dann wurde die Lösung von 1 Mol α-Chloracrylnitril zugetropft, wobei eine geringe Tempe raturerhöhung zu beobachten war. Nach mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad wurde das Lösungsmittel und überschüssiges α-Chloracrylnitril entfernt, der Rückstand in Chlorofo aufgenommen und nicht umgesetztes Phtalimid mit 0,2 n Natronlauge ausgeschüttelt. Aus de eingeengten Chloroformlösung konnten farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 142-3° erhalten werden, die als α-Chlor-β-phthalimido-propionitril (IL) identifiziert werden konnten. Dies wurden in trockenem Benzol gelöst und 70 Stunden mit Triäthylamin unter Rückfluss erhitzt. Das abgeschiedene Triäthylammoniumchlorid wurde abgesaugt und das Filtrat im Vakuum ein geengt. Es wurden farblose Kristalle erhalten, die einen Schmelzpunkt von 163° zeigten. D erhaltene Verbindung entfärbte Bromwasser und eine alkalische Lösung von Kaliumpermanga zeigte negative Beilsteinprobe. Aus diesen Eigenschaften konnte das Reaktionsprodukt als β-Phthalimido-acrylnitril (L) identifiziert werden.

Durch unsere angeführten Versuche konnten die Ergebnisse von K.D. Gundermann und G. Holtmann [27] bestätigt werden, der die beschriebenen Reaktionsprodukte aus Phthalimid , methanolischer Natriummethylatlösung und α-Chloracrylnitril ohne Lösungsmittel und Chlor wasserstoffabspaltung mit Triäthylamin in Benzol mit ähnlichen Ausbeuten darstellen konnte.

VII. Reaktionen von α -Halogen- α,ß-ungesättigten Carbonsäurederivaten mit Nitrilen

Reaktionsschema:

$$R_1\text{-}CH_2\text{-}CN + R_2\text{-}CH{=}C(Hal)\text{-}CO\text{-}R_3 \xrightarrow[-\ HHal]{OH^-} R_1\text{-}\underset{\displaystyle R_2\text{-}C{=}CH\text{-}CO\text{-}R_3}{\overset{\displaystyle CN}{\overset{|}{C}}}\text{-}H$$

$$R_1\text{-}CH_2\text{-}CN + CH_2{=}C(Hal)\text{-}CN \xrightarrow[-\ HHal]{OH^-} R_1\text{-}\underset{\displaystyle CH{=}CH\text{-}CN}{\overset{\displaystyle CN}{\overset{|}{C}}}\text{-}H$$

Als Beispiele werden Michaeladditionen mit folgenden Komponenten beschrieben:

Nitrile

$R_1 = H$	Acetonitril
$R_1 = C_6H_5$	Benzylcyanid
$R_1 = OC_2H_5$	Cyanessigsäureäthylester

α -Halogen- α,ß-ungesättigte Carbonsäurederivate

$R_2 = H$	$R_3 = OC_2H_5$	α -Chloracrylsäureäthylester
$R_2 = COOCH_3$	$R_3 = OCH_3$	Brommaleinsäuredimethylester
$R_2 = H$		α -Chloracrylnitril

1. Umsetzung von α-Chloracrylester (bzw. -nitril) mit Acetonitril und Benzylcyanid

Entsprechend unseren bisher beschriebenen Anlagerungsreaktionen von α -Halogen - α,ß-ungesättigten Carbonsäurederivaten an Verbindungen mit einer CH-aciden-Gruppierung müsste die Anlagerung von Acetonitril an α -Chloracrylsäureäthylester und α -Chloracrylnitril, die wir als Beispiele wählten, nach folgendem Schema ablaufen:

$$R\text{-}CH_2\text{-}CN + CH_2 = C(Cl)\text{-}COOC_2H_5 \xrightarrow[-HCL]{CH_3ONa} R\text{-}\underset{\displaystyle CH{=}CH\text{-}COOC_2H_5}{\overset{\displaystyle (CN)}{\overset{|}{C}}}\text{-}H$$

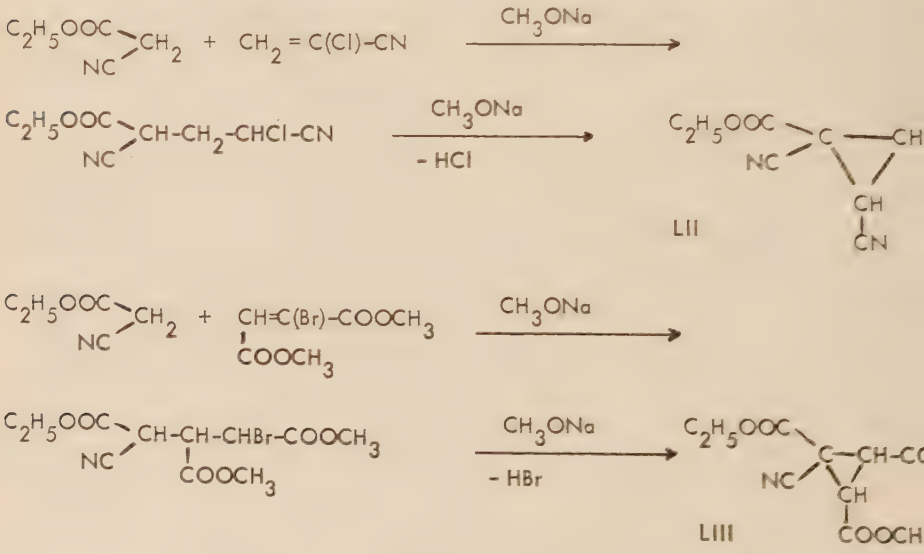
Auf Grund unserer Versuchsergebnisse konnten wir feststellen, dass im Falle des Acetonitrils

der Einfluss nur einer aktivierenden Gruppe nicht ausreicht, um eine Anlagerung zu ermöglichen. Wir konnten nur bei der Umsetzung von Benzylcyanid und α-Chloracrylnitril zu einem Anlagerungsprodukt nach obigem Schema gelangen.

Zur Durchführung unserer Versuche setzten wir 1 Mol des Nitrils mit 2 Mol Natriummethylat und 1 Mol α-Chloracrylnitril in nicht getrocknetem Toluol um. Nur bei der Umsetzung von Benzylcyanid mit α-Chloracrylnitril konnten wir eine starke Temperaturerhöhung beobachten, die durch Kühlung unter 20° gehalten wurde. Das Reaktionsgemisch wurde noch einige Stunden auf dem Wasserbad erhitzt und dann mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Die Aufarbeitung erfolgte wie mehrfach beschrieben. Durch Rektifikation im Hochvakuum wurde eine farblose Flüssigkeit erhalten, die bei 0,8 mm einen Siedepunkt von 170° zeigte. Die erhaltene Verbindung entfärbte Bromwasser und eine alkalische Kaliumpermanganatlösung. Auf Grund dieser Eigenschaften und des Ergebnisses der Analyse konnten wir das erhaltene Reaktionsprodukt als α-Phenyl-glutaconsäuredinitril (LI) identifizieren.
Die Ausbeute betrug 56 % d.Th.
Die Durchführung der Reaktion bei Zimmertemperatur ergab nur eine Ausbeute von 36 % d.Th.
Beim Versuch Benzylcyanid mit α-Chloracrylester unter den üblichen Reaktionsbedingungen umzusetzen, konnte keine Temperaturerhöhung beobachtet werden. Wie die Aufarbeitung ergab, war auch keinerlei Umsetzung eingetreten.

2. Anlagerung von Cyanessigsäurediäthylester an Brommaleinsäuredimethylester und α-Chloracrylnitril

Bei diesen Anlagerungsreaktionen erwarteten wir wieder wie im Falle des Malonesters Cyclopropanderivate, die sich nach folgendem Reaktionsschema bilden können:



Diesen Reaktionsablauf konnten wir auf Grund der Beständigkeit unserer Reaktionsprodukte gegen sodaalkalische Kaliumpermanganatlösung und des UR-Spektrums, das eindeutige Cyclopropanbanden zeigte, sicherstellen. Hierauf werden wir später bei der Diskussion der UR-Spektren noch ausführlich eingehen.

2 Mol Cyanessigester wurden mit 2 Mol Natriummethylat in nicht getrocknetem Toluol zum Natriumsalz umgesetzt und 1 Mol α-Chloracrylnitril zugegeben, wobei eine starke Temperaturerhöhung zu beobachten war. Das Reaktionsprodukt wurde über Nacht stehengelassen, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und wie üblich aufgearbeitet.

Durch Rektifikation im Hochvakuum erhielten wir eine farblose Flüssigkeit, die bei 0,2 mm einen Siedepunkt von 137° zeigte. Die erhaltene Verbindung entfärbte Bromwasser nur langsam, war gegen alkalische Kaliumpermanganatlösung beständig und die Beilsteinprobe zeigte kein Halogen mehr im Molekül an. Auf Grund dieser chemischen Eigenschaften, des Ergebnisses der Analyse und des UR-Spektrums konnten wir das erhaltene Reaktionsprodukt als 1-Carbäthoxy-1,3-dicyano-cyclopropan (LII) identifizieren. Ausbeute 11,8 g (72 % d.Th.)

Die Umsetzung von Cyanessigsäureäthylester mit Brommaleinsäuredimethylester wurde ähnlich wie oben beschrieben durchgeführt. Wir konnten eine farblose Flüssigkeit isolieren, die bei 0,2 mm einen Siedepunkt von 155-156° zeigte. Die erhaltene Verbindung zeigte ebenfalls die oben beschriebenen Eigenschaften und konnte auf Grund der Analyse als 1-Carbäthoxy-1-cyano-1,3-dicarbomethoxycyclopropan identifiziert werden (LIII).

Diese Ergebnisse stimmen mit denjenigen im Abschnitt IV 14 für den Malonsäurediäthylester beschriebenen überein.

VIII. Reaktionen von α-Halogen- α,ß-ungesättigten Carbonsäurederivaten mit Merkaptanen.

Reaktionsschema :

$$R_1\text{-SH} \qquad \xrightarrow[-\,HHal]{OH^-} \qquad R_1\text{-S}$$
$$R_2\text{-CH=C(Hal)-CO-}R_3 \qquad\qquad R_2\text{-C=CH-CO-}R_3$$

Als Beispiele werden Michaeladdition mit folgenden Komponenten beschrieben:

1. Merkaptan

$R_1 = C_6H_5$ Thiophenol

2. α-Halogen-α, ß-ungesättigte Carbonsäurederivate

$R_2 = H$ $R_3 = OC_2H_5$ α-Chloracrylsäureäthylester

$R_2 = H$ α-Chloracrylnitril

1. Anlagerung von Thiophenol an α-Chloracrylsäureäthylester (28)

Die Anlagerungsreaktion von Thiophenolnatrium an α-Chloracrylsäureäthylester läuft im Gegensatz zum Phenolnatrium hier glatt nach folgendem Reaktionsschema ab:

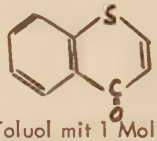
$$2\,C_6H_5\text{-}SNa + CH_2=C(Cl)\text{-}COOC_2H_5 \xrightarrow[\text{Spur } H_2O]{\text{Toluol}}$$

$$C_6H_5\text{-}S\text{-}CH=CH\text{-}COOC_2H_5 + C_6H_5SH + NaCl$$

LIV

Das erhaltene Reaktionsprodukt geht mit konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte eine Ringschlussreaktion nach folgendem Schema ein:

$$C_6H_5\text{-}S\text{-}CH=CH\text{-}COOC_2H_5 \xrightarrow{H_2SO_4}$$



Im einzelnen wurde wie folgt vorgegangen:
2 Mol Thiophenolnatrium wurden in nicht getrocknetem Toluol mit 1 Mol α-Chloracrylsäureäthylester umgesetzt, wobei eine mässige Temperaturerhöhung zu beobachten war. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht stehengelassen und dann noch einige Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Die Toluolphase wurde abgetrennt und mit Wasser neutral gewaschen. Das Lösungsmittel wurde abgetrennt und der feste Rückstand mehrmals aus Methanol umkristallisiert. Es wurden farblose Kristalle erhalten, die einen Schmelzpunkt von 98-99° zeigten. Diese entfärbten Bromwasser und eine alkalische Kaliumpermanganatlösung, die Beilsteinprobe zeigte kein Chlor mehr im Molekül an. Auf Grund dieser Eigenschaften und der Übereinstimmung des Schmelzpunktes mit dem von H. Fießelmann und E. Schreiber (28) beschriebenen Produktes konnten wir die erhaltene Verbindung als ß-(S-Phenyl)-acrylsäureäthylester identifizieren (LIV).
Die Ausbeute betrug 68 % d.TH.

Zur Ringschlussreaktion des ß-(S-Phenyl)-acrylsäureäthylesters wurde dieser in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und über Nacht stehengelassen. Dann wurde das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen und der Rückstand abgesaugt. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Methanol wurden farblose Kristalle erhalten, die einen Schmelzpunkt von 78-79° zeigt und mit Thiochromon (LV) identisch waren (28). Ausbeute: 3,7 g (90 % d.Th.).

2. Anlagerung von Thiophenol an α-Chloracrylnitril

Auf Grund unserer Versuchsergebnisse müssen wir annehmen, dass das α-Chloracrylnitril nach folgendem Reaktionsschema mit 2 Mol Thiophenolnatrium reagiert:

$$C_6H_5\text{-}SNa + CH_2=C(Cl)\text{-}CN \xrightarrow[\text{Spur } H_2O]{\text{Toluol}} C_6H_5\text{-}S\text{-}CH=CH\text{-}CN$$

$$\xrightarrow[H_2O]{C_6H_5\text{-}SNa} C_6H_5\text{-}S\text{-}CH=CH\text{-}\underset{\underset{NH}{|}}{C}\text{-}S\text{-}C_6H_5 + NaOH \xrightarrow{H_2O}$$

$$C_6H_5\text{-}S\text{-}CH=CH\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}S\text{-}C_6H_5 + NH_3$$

LVI

Zur Durchführung dieser Reaktion gingen wir wie mehrfach beschrieben vor und setzten 2 Mol Thiophenolnatrium mit 1 Mol α -Chloracrylnitril in nicht getrocknetem Toluol um, wobei wir eine Temperaturerhöhung beobachten konnten. Das Reaktionsgemisch wurde mehrere Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, mit Wasser versetzt und die abgetrennte Toluolschicht mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden aus dem festen Rückstand durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Methanol farblose, nadelförmige Kristalle vom Schmelzpunkt 48-49° erhalten. Diese reagierten mit Bromwasser und alkalischer Kaliumpermanganatlösung unter Entfärbung, die Beilsteinprobe zeigte kein Chlor mehr im Molekül an und die Probe auf Stickstoff verlief negativ. Analyse konnte das erhaltene Reaktionsprodukt als ß-Phenyl-merkapto-acrylsäure-S-thiophenylester (LVI) identifiziert werden. Die Ausbeute betrug **65** % d.Th.

IX. Deutung der Ultrarotspektren x)

Da nach erfolgter Michaeladdition des α -Chloracrylsäureäthylesters an ß-Ketosäureester, ß-Diketone und Malonsäureester die Chlorwasserstoffabspaltung zu einem Cyclopropanderivat führen kann, wie wir bereits im Abschnitt 8 erwähnt haben, war es notwendig geworden von unseren Verbindungen UR-Spektren aufzunehmen, um die Konstitution zu beweisen. Verwendet wurde ein Leitz-Spektrograph mit Natriumchlorid-Prisma.

a) Die Kohlenstoff-Wasserstoff-Valenzschwingun gen.

Mit dem geringen Auflösungsvermögen eines Natriumchlorid-Prismas ist ein genaues Studium der Absorptionsbanden im Bereich um 3000 cm^{-1} nur in beschränktem Masse möglich. Da diese Banden in unserem Falle für die Strukturaufklärung keine Rolle spielen, wurde von einer genauen Zuordnung der einzelnen Frequenzen zu CH_2- und CH_3-Gruppen abgesehen.

x) Auswertung nach L.J. Bellamy, Ultrarot-Spektren und chemische Konstitution, Darmstadt 1955; siehe auch L.J. Bellamy, Infrared-Spektra of Complex Molecules, 2.Auflage, New York (1959).

b) Die C=O-Valenzschwingung der Estergruppe.

Alle Carbonsäureester geben zu 2 charakteristischen Absorptionen Anlass, die von einer sehr lagekonstanten C=O-Valenzschwingung und von einer weniger konstanten C=O-Valenzschwing stammen. DieC=O-Valenzschwingung besitzt in allen unseren Spektren die höchste Intensität und spaltet sich meist zu einem Dublett bzw. Triplett auf. Sie tritt in allen Fällen bei der normalen C=O-Frequenz von 1740 cm^{-1} auf. Sämtliche von uns untersuchten Ester haben im Bandenbereich von 1260 cm^{-1} eine breite, ähnlich gestaltete Absorptionsbande von starker Intensität. Um diese Bande deuten zu können, mussten wir uns auf die Erfahrungen von Colthup (29) stützen.
Laut Colthup geben die meisten aliphatischen C=O-haltigen Moleküle in dem ziemlich breiten Bereich von 1215 - 1325 cm^{-1} zu einer zusätzlichen Absorptionsbande Anlass, deren Ursache, der Einfluss der Schwingung der Carbonylgruppe auf den übrigen Molekülrest sein soll. Es liegt nahe, auch dem Carboxylcarbonyl eine solche Bewegungsfähigkeit zuzuschreiben. Aus unseren Spektren ist ersichtlich, dass diese zwischen 1260 und 1280 cm^{-1} zu finden ist. Man kann also diese Bande als eine durch C=O aktivierte C-C-Schwingung ansprechen.

c) Die C=O-Valenzschwingung der α,ß-ungesättigten Estergruppe.

Nur eine begrenzte Zahl von Spektren von Estern dieser Art ist in der Literatur vorhanden. Colthup (29) zeigt an, dass Acrylsäureester zwei starke Banden in den ungefähren Bereichen 1250 - 1310 cm^{-1} und 1100 - 1200 cm^{-1} haben, obwohl er keine Einzelangaben macht. L.J. Bellamy (30) bestätigt diese Angaben und findet für Acrylsäureester Absorptionsbanden zwischen 1250 und 1300 cm^{-1} und zwischen 1100 - 1150 cm^{-1}. Alle unsere untersuchten Verbindungen, bis auf die mit Malonester erhaltenen zeigten Absorptionsmaxima mit starker Intensität in diesen Bereichen.

d) C=C-Valenzschwingung konjugiert zu C=O.

Die nicht konjugierte C=C-Valenzschwingung tritt mit verschiedenen Intensitäten bei Frequenzen zwischen 1620-1680 cm^{-1} auf. Konjugation einer C=O-Gruppe mit einer Doppelbindung bedingt eine Verschiebung der C=C-Frequenz nach kleineren Werten ähnlich jener bei Konjugation zweier Doppelbindungen, jedoch von geringerem Ausmass. Übereinstimmend damit zeigen auch hier alle unsere Spektren, bis auf das des Malonesterproduktes, Absorptionsmaxima zwischen 1 6 25 und 1660 cm^{-1}, die eine offene Struktur unserer Verbindungen ziemlich sicher erscheinen lassen.

e) CN-Valenzschwingung konjugiert zu C=C.

Aus den Arbeiten von Kitson und Griffith (31) geht hervor, dass α,ß-ungesättigte Nitrile Absorptionsmaxima mit starker Intensität zwischen 2218 und 2232 cm^{-1} zeigen, während gesättigte Nitrile zwischen 2240 und 2260 cm^{-1} absorbieren.

Das von uns aus α-Chloracrylnitril und Acetessigester erhaltene Produkt zeigt in sehr guter

Übereinstimmung damit eine scharfe Absorptionsbande bei 2225 cm^{-1}, was auch bei diesem Produkt mit ziemlicher Sicherheit auf eine offene Struktur schliessen lässt.

f) Die CH-Deformationsschwingung.

Die symmetrische CH_3-Deformationsschwingung tritt bei allen unseren Estern bei 1370 cm^{-1} auf, was mit den Angaben von L.J. Bellamy (32) übereinstimmt. Ebenso geben CH_3- und CH_2-Gruppen Anlass zu Absorption bei 1460 cm^{-1}, die der asymmetrischen Deformationsschwingung der Wasserstoffatome zuzuordnen ist. Auch diese Bande findet sich bei allen unseren Spektren und ist sehr lagekonstant.

g) =CH-Wagginschwingungen

Das am besten ausgearbeitete Verfahren zum Nachweis von Doppelbindungen und zur Erkennung der verschiedenen Typen ist das Studium der Waggingschwingungen der beteiligten Wasserstoffatome. Diese geben Anlass zu besonders charakteristischen Absorptionen im Bereich von 800 bis 1000 cm^{-1}, welche ungesättigten Verbindungen zuzuordnen sind und die meist völlig unabhängig von der Art der Umgebungsstruktur sind (33). Diese finden sich, mit Ausnahme des mit Malonester erhaltenen Produktes, in allen anderen UR-Spektren mit sehr guter Lagekonstanz bei 850 und 950 cm^{-1} und lassen auf einen ungesättigten Charakter der betreffenden Verbindungen schliessen.

h) Aromatische Verbindungen

Die C=C-Ringschwingungen treten bei 1600 cm^{-1} auf, während die CH-Waggingschwingungen im Bereich von 730 bis 770 cm^{-1} zu finden sind. Eine für monosubstituierte Benzolderivate charakteristische Absorption ist noch zwischen 690 und 715 cm^{-1}anzutreffen. Beim mit Benzoylessigester erhaltenen Produkt treten Absorptionen in Übereinstimmung mit den obigen Angaben bei 758 und 773 cm^{-1} , sowie bei 695 cm^{-1} auf.

i) Absorptionsmaxima der Cyclopropanderivate

J.D. Bartleson und Mitarbeiter (34) haben festgestellt, dass Cyclopropanderivate bei 1026 und 866 cm^{-1} Absorption zeigen. Weiterhin wurden von D.T. Werner, wie bereits erwähnt, im nahmen Ultrarot zwei Absorptionsbanden bei 6061 und 4444 cm^{-1} gefunden, die ebenfalls charakteristisch für Cyclopropanderivate sein sollen. Unser Anlagerungsprodukt von Malonsäureäthylester an α -Chloracrylsäureäthylester zeigt im Ultrarot bzw. nahen Ultrarot Absorptionsmaxima bei 856, 1020, 4444 und 6061 cm^{-1} und konnte somit als Cyclopropanderivat mit ziemlicher Sicherheit identifiziert werden.

X. Auswertung der Ultrarotspektren

Wie bereits erwähnt wurden unsere Ultrarotspektren mit dem Leitz Spektrographen Nr. 86 unter

Verwendung eines Natriumchlorid-Prismas hergestellt. Sämtliche Wellenzahlen sind an Hand eines Polystyrol-Eichspektrums korrigiert worden. Wir haben die analysenreinen Substanzen (ohne Lösungsmittel) verwendet. Da manche Absorptionsbanden mit einer ausserordentlichen Intensität hervortraten, konnten unsere flüssigen Substanzen nur in einer Schichtdicke von 0,05 mm bzw. als Film von unbekannter Schichtdicke aufgebracht werden.

Spektrum Nr. 1225 α-Acetylglutaconsäurediäthylester
hergestellt aus α-Chloracrylsäureäthylester und Acetessigester
(Abbildung 1)

Konzentration: 100 % ; Schichtdicke : 0,05 mm

Bande (cm^{-1})	Intensität	Schwingungstyp	Zuordnung
3450	schwach	Valenzschwing.	OH, enolisiert
2295	stark	Valenzschwing.	CH_2, CH_3
1735			
1723	stark	Valenzschwing.	C=O α,ß-unges. Ester
1705		(Triplett)	
1653	stark	Valenzschwing.	C=C, konj. zu C=O
1447	mittel	asymmetr. Def.	CH_3
1386	stark	Deformat. Schw.	CH_3
1370		(Dublet)	
1265	stark	Valenzschwing.	C-O, α,ß-unges. Ester
1200	stark	Valenzschwing.	α,ß-unges. Ester
950	mittel	Waggingschwing.	=CH
857	mittel	Waggingschwing.	=CH

Spektrum Nr. 1223 ß-Acetyl-ß-carbäthoxycrotonsäurenitril
hergestellt aus α-Chloracrylnitril und Acetessigester
(Abbildung 2)

Schichtdicke : 0,01 mm (Film)

Bande (cm^{-1})	Intensität	Schwingungstyp	Zuordnung
3450	schwach	Valenzschwing.	OH, enolisiert
3026 2960 2900	mittel	Valenzschwing. (Triplett)	CH_2,CH_3
2225	mittel	Valenzschwing.	CN, konj. zu C=C
1730 1719 1708	stark	Valenzschwing.	C=O, konj. zu C=C
1365	mittel	Deformat. Schw.	CH_3
1265	mittel	Valenzschwing.	C-O, unges. Ester
1185	mittel	Valenzschwing.	α,ß-unges. Ester
854	mittel	Waggingschw.	=CH

Spektrum Nr. 1224 γ-Diacetylcrotonsäureäthylester
hergestellt aus α-Chloracrylsäureäthylester und Acetylaceton
(Abbildung 3)

Konzentration: 100 %
Schichtdicke : 0,05 mm

Bande (cm^{-1})	Intensität	Schwingungstyp	Zuordnung
3500	sehr schwach	Valenzschwing.	OH, enolisiert
2951 2888	mittel	Valenzschwing.	CH_2,CH_3
1752 1735 1731	stark	Valenzschwing. (Triplett)	C=O, α,ß-unges. Ester
1673	mittel	Valenzschwing.	C=O, Keton
1630 1611	stark	Valenzschwing.	C=C, konj. zu C=O
1387	mittel	Deformat. Schw.	CH_3
1195	stark	Valenzschwing.	α,ß-unges. Ester

926	mittel	Waggingschw.	=CH
856	mittel	Waggingschw.	=CH

Spektrum Nr. 1226 α-Benzoylglutaconsäurediäthylester
hergestellt aus α-Chloracrylsäureäthylester und Benzoylessigester
(Abbildung 4)

Konzentration: 100 %
Schichtdicke : 0,05 mm

Bande (cm^{-1})	Intensität	Schwingungstyp	Zuordnung
3400	sehr schwach	Valenzschwing.	OH, enolisiert
2951	schwach	Valenzschwing.	CH_2,CH_3
1725	sehr stark	Valenzschwing.	C=O, unges. Ester
1685	stark	Valenzschwing.	C=C, zu C=O konj.
1605	mittel	Valenzschwing.	C=C, aromat., konj.
1453	mittel	asymmetr. Def.	CH_3
1387 1373	schwach	symmetr. Def. (Dublett)	CH_3
1269	stark	Valenzschwing.	C-O, α,ß-unges. Ester
1225 1195 1178	mittel	Valenzschwing.	α, ß-unges. Ester
954	schwach	Waggingschw.	=CH
857	schwach	Waggingschw.	=CH
773 758	schwach	Waggingschw. (Dublett)	=CH, aromatisch
695	mittel	Waggingschw.	=CH, aromat., monosubst.

Spektrum Nr. 1222 1,1,2-Tricarbäthoxycyclopropan
hergestellt aus α-Chloracrylsäureäthylester und Malonsäurediäthylester
(Abbildung 5)

Konzentration: 100 %
Schichtdicke : 0,05 mm

Bande (cm^{-1})	Intensität	Schwingungstyp	Zuordnung
2875	mittel	Valenzschwingung	CH_3
1743			
1725	sehr stark	Valenzschwing. Dublett	C=O, Ester
1470	mittel	asymmetr. Def.	CH_3
1453			
1286	stark	Valenzschwing.	C-O, Ester
1020	mittel		Cyclopropanderivat
856	mittel		Cyclopropanderivat

Spektrum Nr. 1322 Acetyl-ß-methyl-glutaconsäureäthylester (IX)
hergestellt aus α-Chlorcrotonsäureäthylester und Acetessigester
(Abbildung 6)

Konzentration: 100 %
Schichtdicke: 0,05 mm

Bande (cm^{-1})	Intensität	Schwingunstyp	Zuordnung
2995	stark	Valenzschwing.	CH_2,CH_3
1735			
1725	stark	Valenzschwing.	C=O,α,β-unges. Ester
1700		(Triplett)	
1645	stark	Valenzschwing.	C=C, konj. zu C=O
1448	mittel	asymmetr. Def.	CH_3
1381	stark	Deformat. Schw.	CH_3
1369		(Dublett)	
1255	stark	Valenzschwing.	C-O,α,β-unges. Ester
1200	stark	Valenzschwing.	α,β-unges. Ester
938	mittel	Waggingschw.	=CH
860	mittel	Waggingschw.	=CH

Spektrum Nr. 1376 γ-Acetyl- γ-carbäthoxy-ß-carbomethoxy-crotonsäuremethylester (XIII)
hergestellt aus Brommaleinsäuredimethylester und Acetessigester (ABBILDUNG 7)

Bande (cm^{-1})	Intensität	Schwingungstyp	Zuordnung
2925	stark	Valenzschwing.	CH_2,CH_3
1730			
1715	stark	Valenzschwing.	C=O,α,β-unges. Ester
1700		(Triplett)	

1645	stark	Valenzschwing.	C=C, konj. zu C=O
1380	stark	Deformat. Schw.	CH_3
1030	stark	Valenzschwing.	α,β-unges. Ester
911	mittel	Waggingschw.	=CH
860	mittel	Waggingschw.	=CH

Spektrum Nr. 1378 γ- Äthoxalyl-γ-carbäthoxycrotonsäurenitril (XXIII)
hergestellt aus α-Chloracrylnitril und Oxalessigsäureäthylester
(Abbildung 8)

Konzentration: 100 %
Schichtdicke : Film

Bande (cm^{-1})	Intensität	Schwingungstyp	Zuordnung
3885	mittel	Valenzschwing.	OH, enolisiert
2980	stark	Valenzschwing.	CH_2,CH_3
1749 1732 1720	stark	Valenzschwing. (Triplett)	CO, Keton, Ester
1685	stark	Valenzschwing.	C=O
1630	stark	Valenzschwing.	C=C, konj. zu CN
1365	stark	Deformat. Schw.	CH_3
1185	stark	Valenzschwing.	α,β-unges. Nitril
860	mittel	Waggingschw.	=CH

Spektrum Nr. 1372 γ - Benzoyl-γ-carbäthoxycrotonsäurenitril (XXV)
hergestellt aus α-Chloracrylnitril und Benzoylessigsäureäthylester
(Abbildung 9)

Konzentration : 100 %
Schichtdicke : 0,05 mm

Bande (cm^{-1})	Intensität	Schwingungstyp	Zuordnung
3050 2952	mittel	Valenzschwing. (Dublett)	CH_2,CH_3

2155	mittel	Valenzschwing.	α,β-unges. Nitril.
1740	stark	Valenzschwing.	C=O
1685	stark	Valenzschwing.	C=C, konj. zu CN
1605	mittel	Valenzschwing.	C=C, aromat. konj.
1450	stark	asymmetr. Def.	CH_3
1389 1370	mittel	asymmetr. Def.	CH_3
1275	stark	Valenzschwing.	α,β-unges. Nitril
950	mittel	Waggingschwing.	=CH
847	mittel	Waggingschwing.	=CH
778	stark	Waggingschwing.	=CH, aromatisch
758	stark	Waggingschwing.	=CH, aromatisch
688	stark	Waggingschwing.	=CH, aromat. monosubst.

Spektrum Nr. 1375 α-(ß-Chlor-ß-cyanäthyl)-cyclopentanoncarbonsäureäthylester (XXIX) hergestellt aus α-Chloracrylnitril und Cyclopentanoncarbonsäureäthylester (Abbildung *10*)

Konzentration: 100 %
Schichtdicke : Film

Bande (cm^{-1})	Intensität	Schwingungstyp	Zuordnung
2850	stark	Valenzschwing.	CH_2,CH_3
2050	mittel	Valenzschwing.	CN
1755	stark	Valenzschwing.	C=O, konj. zu C=C
1725	stark	Valenzschwing.	C=O, 5-Ringketon
1385	mittel	Deform.Schw.	CH_3
1240	stark	Valenzschwing.	C-O,α,β-unges. Ester
1190	stark	Valenzschwing.	α,β-unges. Ester
1029	stark	Waggingschwing.	=CH
856	mittel	Waggingschwing.	=CH

Spektrum Nr. 1373 1-Carbäthoxy-1,3-dicyanocyclopropan (LII)
hergestellt aus α-Chloracrylnitril und Cyanesssigsäureäthylester
(Abbildung **11**)

Konzentration: 100 %
Schichtdicke: Film

Bande (cm^{-1})	Intensität	Schwingungstyp	Zuordnung
3025 2950 2875	mittel	Valenzschwing. (Triplett)	CH_3
2075	stark	Valenzschwing.	CN
1730 1740 1750	stark	Valenzschwing.	C=O, Ester
1275	stark	Valenzschwing.	C=O, Ester
1030 1010	mittel		Cyclopropanderivat
856	stark		Cyclopropanderivat

Untersuchung im nahmen Ultrarot

Da die Absorptionsbande bei 857 cm^{-1} in diesem Fall an Intensität die in den vorhergehenden Spektren in der gleichen Gegend beobachteten Waggingschwingungen bei weiten übertrifft, lag die Vermutung nahe, dass diese Bande einem Cyclopropanderivat zuzordnen sei. Es wurde deshalb auch die Absorption im nahen Ultrarot untersucht. Hierbei wurde ein Perkin -Elmer-Spektrograph Nr. 221 mit einem NaCl-Prisma verwendet.

Bande (cm^{-1})	Intensität	Schwingungstyp	Zuordnung
4444	stark	-	Cyclopropanderivat
6051	mittel	-	Cyclopropanderivat

Die bei 1020 und 856 cm^{-1} sowie bei 4444 und 6051 cm^{-1} erhaltenen Absorptionsbanden zeigen eindeutig, dass es sich in diesem Falle um ein Cyclopropanderivat handeln muss (Abbildung **12**)

XI. Auswertung der UV-Spektren (35)

Um die Ergebnisse der Untersuchungen unserer Verbindungen im UR-Spektrographen noch zu

stützen, führten wir einen quantitativen Vergleich der Verbindungen im UV-Spektrographen durch. Es galt vor allen Dingen festzustellen, ob sich unser erhaltenes Cyclopropanderivat im UV-Spektrum merklich von den α,ß-ungesättigten Estern unterscheidet. Die UV-Spektren sind mit dem Zeiss-Universal-Spektrophotomester PMQ II aufgenommen werden. Als Lösungsmittel diente Hexan, das durch Destillation und Filtration über eine basische Aluminiumoxydsäule (Aktivitätsstufe I) gereinigt worden war.

Nach H. Mohler (26) müsste die Estergruppe in unseren Verbindungen im Ultraviolett zu einer Absorptionsbande zwischen 200 und 210 mμ Anlass geben, während die C=O-Gruppe der Ketongruppierung bei etwa 270 mμ absorbiert, was charakteristisch für Ketone sein soll. Bei der Auswertung unserer UV-Spektren zeigte es sich nun, dass im Falle des Cyclopropanderivates nur die Esterbande bei 214 mμ auftrat, während im gesamten anderen Bereich des UR-Spektrums keine Absorptionbande mehr zu beobachten war.
Ganz im Gegensatz dazu zeigten unsere α,ß-ungesättigten Ester, die auch noch eine Ketongruppe enthalten, die obigen, charakteristischen Absorptionsmaxima bei 210 mμ und 270 mμ. Ausserdem war zwischen 220 und 230 mμ noch eine starke Absorptionsbande festzustellen, die wir der α,ß-ungesättigten Estergruppierung zuordnen.
Auf Grund unserer spektralanalytischen Untersuchungen im Ultrarot und im Ultraviolett konnten wir somit eindeutig beweisen, dass nach erfolgter Michaeladdition des α-Chloracrylsäureäthylesters an ß-Ketosäureester, ß-Diketone und Malonsäureester nur im Falle des Malonesters durch Chlorwasserstoffabspaltung die Bildung eines Cyclopropanderivates stattfindet. Die Chlorwasserstoffabspaltung in den beiden anderen Fällen führt auf jeden Fall zu α,ß-ungesättigten Estern.
Diese auffällige Tatsache können wir uns nur so erklären, dass durch Enolisierung unserer Additionsprodukte von α-Chloracrylsäureester an ß-Ketosäureester und ß-Diketone eine Chlorwasserstoffabspaltung, die zu einer Dreiringstruktur führen könnte, ausgeschlossen ist. Unser Additionsprodukt von α-Chloracrylsäureester an Malonsäureester ist infolge des Fehlens einer Ketogruppe nicht mehr zur Enolisierung fähig und die Chlorwasserstoffabspaltung kann nur in diesem Falle zu einem Cyclopropanderivat führen.

Ultraviolettspektren

a) α-Acetylglutaconsäurediäthylester (Abbildung 13)
Maxima bei 212 mμ, $\log \varepsilon = 3,6$;
225 mμ, $\log \varepsilon = 3,8$;
247 mμ, $\log \varepsilon = 3,8$;

b) α-Acetyl-γ-carbäthoxycrotonsäurenitril (Abbildung 14)
Maxima bei 212 mμ, $\log \varepsilon = 3,4$;
241 mμ, $\log \varepsilon = 3,6$;

c) α-Benzoylglutaconsäurediäthylester (Abbildung 15)
Maxima bei 212 mμ, $\log \varepsilon = 4,8$;
243 mμ, $\log \varepsilon = 5,1$;
280 mμ, $\log \varepsilon = 4,4$;

d) Diacetylcrotonsäureäthylester (Abbildung 16)
Maxima bei 208 mμ, $\log \varepsilon = 3,1$;
227 mμ, $\log \varepsilon = 3,1$;
264 mμ, $\log \varepsilon = 3,8$;

e) 1,1,2-Tricarbäthoxycyclopropan (Abbildung 17)

Qualitative Bestimmung
(Maximum bei 214 mμ).

B. EXPERIMENTELLER TEIL

1. Hinweise zur Darstellung der Ausgangsstoffe.

1) α,ß-Dichlorpropionsäureäthylester (36).

200 g (2 Mol) Acrylsäureäthylester (frisch destilliert) werden in 200 ml Äthanol gelöst und mit 5,4 g (0,07 Mol) Pyridin als Katalysator für die Chlorierung versetzt. Unter Kühlung mit Eis Kochsalz werden 142 g (2 Mol) Chlorgas eingeleitet, wobei stets darauf zu achten ist, dass die Temperatur des Reaktionsgemisches nicht über 40° ansteigt. Nach Beendigung der Chlorierung wird das Reaktionsprodukt mit 200 ml Methylenchlorid aufgenommen und mit gesättigter Natriumbicarbonatlösung und Wasser neutral gewaschen. Die Methylenchloridphase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird im Wasserstrahlvakuum rektifiziert. Farblose Flüssigkeit: $Kp._{760}$ 183-184° $Kp._{12}$ 77-78° . Ausbeute 306 g (89,5 % d.Th.)

2) α-Chloracrylsäureäthylester (36).

a) mit Chinolin

85,5 g (0,5 Mol) α,ß-Dichlorpropionsäureäthylester werden mit 129,2 g (1 Mol) Chinolin versetzt und eine Spatelspitze Hydrochinon als Stabilisator zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden auf dem Wasserbad gerückflusst und anschliessend im Wasserstrahlvakuum über eine Kolonne rektifiziert. Farblose Flüssigkeit: $Kp._{12}$ 45-46° Ausbeute 62,5 g (92,8 % d.Th.)

b) mit wasserfreiem Natriumacetat in Äthanol (37)

171,1 g (1 Mol) α,ß-Dichlorpropionsäureäthylester werden mit 86,9 g (1,1 Mol) Natriumacetat und 100 ml Äthanol versetzt, sowie eine Spatelspitze Hydrochinon als Stabilisator zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden auf dem Wasserbad gerückflusst und nach dem Erkalten das abgeschiedene Natriumchlorid und nicht umgesetztes Natriumacetat abfiltriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand im Wasserstrahlvakuum über einer Kolonne rektifiziert. Ein Teil des entstandenen α-Chloracrylsäureäthylesters ist hierbei bereits polymerisiert. Farblose Flüssigkeit : $Kp._{12}$ 46° . Ausbeute 83,3 g (61,8 % d.Th.).

3) α,ß-Dichlorbuttersäureäthylester.

228,3 g (2 Mol) Crotonsäureäthylester werden in 200 ml Äthylalkohol gelöst und nach Zugabe von 5,4 g (0,07 Mol) Pyridin wie im Abschnitt 1 beschrieben mit 142 g (1 Mol) Chlor umgesetzt. Farblose Flüssigkeit : $Kp._{15}$ 75°. Ausbeute 239,4 g (70 % d.Th.)

4) α-Chlorcorotonsäureäthylester.

92,5 g (0,5 Mol) α,ß-Dichlorbuttersäureäthylester werden mit 129,2 g (1 Mol) Chinolin und einer Spatelspitze Hydrochinon versetzt und die Chlorwasserstoffabspaltung wie im Abschnitt 2 angegeben durchgeführt. Farblose Flüssigkeit: $Kp._{20}$ 74-76° . Ausbeute 64,1 g (95 % d.Th.)

5) α,ß-Dibrombernsteinsäuredimethylester.

144 g (1 Mol) Fumarsäuredimethylester werden durch leichtes Erwärmen in 500 ml Methylen-

chlorid gelöst. Unter kräftigem Rühren und gleichzeitigem Belichten mit einer Mischlichtlampe lässt man langsam 54 ml (1,05 Mol) Brom zutropfen und rührt danach unter ständigem Belichten noch 24 Stunden weiter. Die Farbe des Produkts hat sich dann nach hellbraun aufgehellt. In einerPorzellanschale lässt man das Lösungsmittel abdunsten, zerkleinert den schwach gelb gefärbten Rückstand und trocknet ihn an der Luft. Das nahezu farblose Reaktionsprodukt lässt sich aus Methanol umkristallisieren. Farblose Kristalle: Schmp. 62° . Ausbeute 300 g (98,6 % d.Th.).

6) Brommaleinsäuredimethylester (37)

300 g (1 Mol α,ß-Dibrombernsteinsäuredimethylester werden in 400 ml Methanol gelöst und unter Zusatz von 120 g wasserfreiem Natriumacetat (2,25 Mol) 25 Minuten auf dem Wasserbad schwach gerückflusst. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch in das 2-3-fache Volumen Eiswasser gegossen. Der abgeschiedene Ester wird mit 100 ml Methylenchlorid aufgenommen und die wässerige Lösung nochmals mit Methylenchlorid extrahiert. Die Methylenchloridphase wird mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird im Wasserstrahlvakuum rektifiziert. Farblose Flüssigkeit: $Kp._{12}$ 114-115° Ausbeute 189 g (86 % d.Th.)

7) α,ß-Dibrombernsteinsäurediäthylester.

Wird ebenso wie in Absch nitt 5 beschrieben aus Fumarsäurediäthylester und Brom dargestellt. Farblose Nadeln. Schmelzpunkt 58° . Ausbeute 96-97 % d.Th.

8) Brommaleinsäurediäthylester.

Wird wie im Abschnitt 6 beschrieben aus α,ß-Dibrombernsteinsäurediäthylester durch Bromwasserstoffabspaltung mit Natriumacetat in Alkohol dargestellt. Farblose Flüssigkeit. Siedepunkt 140° bei 12 mm. Ausbeute 90 % d.Th.

9) α,ß-Dibromhydrozimtsäureäthylester.

176,2 g (1Mol) Zimtsäureäthylester, der durch Kondensation von Benzaldehyd und Essigsäureäthylester mit Natriumäthylat dargestellt wird (39), löst man in 100 ml Tetrachlorkohlenstoff. Unter Eiskühlung und Rühren werden 51,2 ml (1 Mol) Brom langsam zugetropft. Man lässt noch eine Stunde stehen. Dann wird der Tetrachlorkohlenstoff und nicht verändertes Brom unter vermindertem Druck und Vermeidung jeder Erwärmung abgedampft. Der abgeschiedene Dibromester wird scharf abgesaugt, zwischen Filtrierpapier getrocknet und aus Petroläther umkristallisiert. Farblose Kristalle: Schmp. 74-75° .
Ausbeute 292,3 g (87 %d.Th.)

10) α-Bromzimtsäureäthylester.

Wird wie im Abschnitt 6 beschrieben aus α,ß-Dibromhydrozimtsäureäthylester durch Bromwasserstoffabspaltung mit Natriumacetat in Alkohol dargestellt. Farblose Flüssigkeit. Siedepunkt 162-163° bei 12 mm. Ausbeute 85 % d.Th.

11) α,ß-Dichlorpropionsäurenitril (38).

53 g (1 Mol) Acrylsäurenitril werden mit 14 g Pyridin als Katalysator für die Chlorierung versetzt. In das Gemisch werden unter Eiskühlung 71 g (1 Mol) Chlorgas eingeleitet. Das Reaktionsgemisch wird dann mit Wasser versetzt und im Scheidetrichter mit Wasser neutral gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und im Wasserstrahlvakuum über einer Kolonne rektifiziert. Farblose, stechend riechende Flüssigkeit: $Kp._{13}$ 61° Ausbeute 87 g (70,1 % d.Th.)

12) α-Chloracrylsäurenitril (38).

62 g (0,5 Mol) α,ß-Dichlorpropionsäurenitril werden in 50 ml Methanol gelöst und 49 g (0,6 Mol) wasserfreies Natriumacetat zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden auf dem Wasserbad gerückflusst und nach dem Erkalten mit Wasser versetzt und im Scheidetrichter mit Wasser neutral gewaschen. Das abgeschiedene Öl wird über Calciumchlorid getrocknet und bei Normaldruck mehrmals unter Zusatz von Hydrochinon als Stabilisator destilliert. Farblose, stechend riechende Flüssigkeit: $Kp._{760}$ 87-89° . Ausbeute 32 g (85,5 % d.Th.)

II. Darstellung der im theoretischen Teil besprochenen Verbindungen.

α-Acetylglutaconsäurediäthylester (I).

a) in Benzol bei 80°

In einem 500 ml.Dreihalskolben, versehen mit Rührer, Rückflusskühler, Thermometer und Tropftrichter, werden 15,2 g (0,1 Mol) Natriumacetessigester in 50 ml nicht getrocknetem Benzol aufgeschlämmt und unter Rühren die Lösung von 6,8 g (0,05 Mol) α-Chloracrylsäureäthylester von 50° zu beobachten ist. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht stehengelassen, auf dem Ölbad 6 Stunden unter Rückfluss erhitzt, nach dem Abkühlen ausgeschiedenes Kochsalz und nicht umgesetzter Natriumacetessigester abgesaugt und die benzolische Lösung im Scheidetrichter mit Wasser neutral gewaschen. Die Benzolphase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Fraktionierung des Rückstandes im Hochvakuum bzw. im Wasserstrahlvakuum ergibt eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit: $Kp._{0,04}$ 92° $Kp._{20}$ 164° $Kp._{12}$ 153° . Ausbeute 7,8 g (68,2 % d.Th.)

Bromwasser und sodaalkalische Kaliumpermanganatlösung werden entfärbt, die Eisen-III-chloridreaktion ist rotviolett und die Beilsteinprobe zeigt kein Chlor mehr im Molekül an.

$C_{11}H_{16}O_5$ (228,24)

4,518 mg Subst.	CO_2	9,525 mg	H_2O	2,810 mg
Ber.	C	57,90	H	7,06
Gef.		57,64		6,97

b) in Toluol bei 110°

22,8 g (0,15 Mol) Natriumacetessigester werden in 50 ml nicht getrocknetem Toluol aufge-

schlämmt und im Ölbad auf 110° erhitzt. Hierzu setzt man tropfenweise unter Rühren die Lösung von 6,8 g (0,05 Mol)α-Chloracrylsäureäthylester in 50 ml Toluol zu.
Das Reaktionsgemisch wird unter Rühren noch 6 Stunden bei 110° gerückflusst und wie oben aufgearbeitet. Ausbeute 8,6 g (75,5 % d.Th.)

c) in Toluol bei Raumtemperatur

30,4 g (0,2 Mol) Natriumacetessigester werden mit 50 ml nicht getrocknetem Toluol übergossen und die Lösung von 13,5 g (0,1 Mol)α-Chloracrylsäureäthylester in 50 ml Toluol auf einmal zugegeben, wobei eine Temperaturerhöhung von 10° beobachtet wird. Das Reaktionsgemisch wird bei Zimmertemperatur 5 Tage sich selbst überlassen und dann wie oben aufgearbeitet. Ausbeute 15 g (65,8 %)

d) in weiteren Lösungsmitteln

Toluol (absolut)	: 2,3 g	(9,9 % d.Th.)
Äther (nicht getrocknet)	: 7,9 g	(34,6 % d.Th.)
Petroläther (nicht getrocknet)	: 8,5 g	(37,3 % d.Th.)
t-Butanol (nicht getrocknet)	: 19,8 g	(80,0 % d.Th.)

Die Reaktionen werden wie oben beschrieben durchgeführt, die Reaktionsdauer beträgt jeweils 6 Stunden.

e) in Äthanol

Hier konnte überhaupt keine Bildung von α-Acetylglutaconsäurediäthylester beobachtet werden, vielmehr setzte in der Hitze eine Polymerisation des α-Chloracrylsäureäthylesters.

f) mit Acetessigester und Natriummethylat

10,8g(0,2 Mol) technisches Natriummethylat werden in 50 ml nicht getrocknetem Toluol aufgeschlämmt und die Lösung von 130 g (0,1 Mol) Acetessigester (frisch destilliert) in 50 ml Toluol zugesetzt, wobei das Reaktionsgemisch erstarrt. Unter Rühren wird die Lösung von 13,5 g (0,1 Mol)α-Chloracrylsäureäthylester in 50 ml Toluol tropfenweise zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wird anschliessend 6 Stunden auf dem Ölbad unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch reagiert alkalisch. Nach dem Abkühlen wird abgeschiedenes Kochsalz und nicht umgesetztes Natriummethylat abgesaugt und die Toluolphase im Scheidetrichter mit 25 ml 10%iger Essigsäure und dreimal mit 50 ml Wasser neutral gewaschen und über Natriumsolfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand im Wasserstrahlvakuum rektifiziert Ausbeute 12,6 g (55,3 % d.Th.)

g) mit Natriumacetessigester und α,ß-Dichlorpropionsäureäthylester

30,4 g (0,2 Mol) Natriumacetessigester werden in 50 ml nicht getrocknetem Toluol aufgeschläm und unter Rühren die Lösung von 17,1 g (0,1 Mol α,ß-Dichlorpropionsäureäthylester tropfenweis hinzugefügt, wobei keine Temperaturerhöhung beobachtet wird. Das Reaktionsgemisch wird übe Nacht stehengelassen und dann noch 6 Stunden im Ölbad bei 110° unter Rühren gerückflusst. Nach dem Aufarbeiten beträgt die Ausbeute 14,8 g (65,0 d.Th.)

Ersetzt man 0,1 Mol Natriumacetessigester durch 0,2 Mol Natriummethylat zur Chlorwasserstoffabspaltung und führt den Versuch genau wie oben beschrieben durch, so ändert sich die Ausbeute nicht wesentlich. Ausbeute 13,9 g (61,1 % d.Th.)

h) in weiteren Lösungsmitteln

Äther (feucht)	: 6,8 g	(30 % d.Th.)
Petroläther (feucht)	: 8,0 g	(35 % d.Th.)
Benzol (feucht)	: 10,4 g	(45,6 % d.Th.)
t-Butanol (feucht)		

Die Reaktionen werden auch hier wie oben beschrieben durchgeführt, die Reaktionsdauer beträgt jeweils 6 Stunden.

2,4-Dinitrophenylhydrazon des α-Acetylglutaconsäurediäthylesters (II).

Beim Versetzen einer Lösung von 0,5 g α- Acetylglutaconsäurediäthylester in 15 ml Methanol mit einer Lösung von 0,4 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 10 ml Methanol und 2 ml konz. Schwefelsäure + 3 ml Wasser erhält man nach dem Abkühlen des kurz auf dem Wasserbad erwärmten Reaktionsgemisches eine gelbe, kristalline Fällung. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Butylacetat können gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 146° erhalten werden. Ausbeute 0,4 g (44,5 % d.Th.).

$C_{17}H_{19}N_4O_8$ (407,35)

2,635 mg Subst. 0,324 ml N_2 / 24° und 731 mm

Ber.	N	13,7
Gef.		13,6

α-Äthoxalylglutaconsäurediäthylester (III)

18,8 g (0,1 Mol) Natriumoxalessigester werden in 50 ml nicht getrocknetem Toluol aufgeschlämmt und unter Rühren die Lösung von 6,8 g (0,05 Mol) α-Chloracrylsäureäthylester in 50 ml Toluol zugetropft, wobei keine Temperaturerhöhung zu beobachten ist. Nach sechsstündigem Erhitzen unterRühren auf dem Ölbad bei 110° scheidet sich Kochsalz ab und das Reaktionsgemisch zeigt neutrale Reaktion. Nach dem üblichen Aufarbeiten erhält man eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 12 mm einen Siedepunkt von 160-162° zeigt. Ausbeute 4,7 g (56 % d.Th.) Die Verbindung gibt Doppelbindungsreaktionen, eine dunkelrote Eisen-III-chloridreaktion und eine negative Beilsteinprobe.

Bei der Durchführung der Reaktion in feuchtem Petroläther bei 40° liegt die Ausbeute wesentlich niedriger. Ausbeute 4,7 g (32,8 % d.Th.)

$C_{13}H_{18}O_7$ (286,24)

4,519 mg Subst. CO_2 9,133 mg H_2O 2,883 mg

Ber.	C	54,53	H	6,34
Gef.		55,16		7,14

Carbäthoxyvinylacetondicarbonsäurediäthylester (IV)

10,1 g (0,05 Mol) Acetondicarbonsäurediäthylester werden in 100 ml nicht getrocknetem Toluol gelöst und 6,9 g (0,15 Mol) Natriumäthylat zugefügt. Zu diesem Gemisch wird unter Rühren die Lösung von 6,8 g (0,05 Mol)α-Chloracrylsäureäthylester in 50 ml Toluol zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 8 Stunden auf dem Ölbad bei 110° gerückflusst, mit 50 ml 25 %iger Essigsäure versetzt uad mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird durch Rektifizieren des Rückstandes eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 150-151° bei 0,5 mm erhalten. Ausbeute 8,5 g (57 %d.Th.). Die erhaltene Verbindung zeigt Doppelbindungsrekationen, dun kelrote Eisen-III-Chlorid-reaktion und negative Beilsteinprobe.

$C_{14}H_{20}O_7$ (300,310)

4,581 mg Subst.	CO_2	9,401 mg	H_2O	2,754 mg
Ber.	C	56.00	H	6,72
Gef.		56.01		6,72

α-Benzoylglutaconsäurediäthylester (V)

10,8 g (0,2 Mol) technisches Natriummethylat werden in 25 ml nicht getrocknetem Toluol aufgeschlämmt und unter Rühren die Lösung von 18,2 g (0,1 Mol) Benzoylessigester in 25 ml Toluol zugetropft. Der Natriumbenzoylessigester wird sich hierbei als farbloses Salz abscheiden. Das Gemisch wird auf dem Ölbad auf 110° erhitzt und bei dieser Temperatur unter Rühren die Lösung von 13,5 g (0,1 Mol)α-Chloracrylsäureäthylester in 25 ml Toluol tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird noch 5 Stunden bei 110° gerührt und dann mit Wasser versetzt und wie üblich aufgearbeitet. Es wird eine farblose, viskose Flüssigkeit erhalten, die bei 1,8 mm einen Siedepunkt von 247-248° zeigt. Ausbeute 20,4 g (70,4 % d.Th.). Die erhaltene Verbindung zeigt Doppelbindungsreaktionen, rotviolette Eisen-III-Chlorid-reaktion und negative Beilsteinprobe.

2,4-Dinitrophenylhydrazon des α-Benzoylglutaconsäurediäthylesters (VI)

Beim Versetzten einer Lösung von 0,5 gα-Benzoylglutaconsäurediäthylester in 15 ml Methanol mit einer Lösung von 0,4 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 10 ml Methanol und 2 ml konz. Schwefelsäure + 3 ml Wasser erhält man nach dem Abkühlen des kurz auf dem Wasserbad erwärmten Reaktionsgemisches eine orangerote, kristalline Fällung. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Butylacetat können orangerote Nadeln vom Schmelzpunkt 239° erhalten werden. Ausbeute 0,4 g (49,4 % d.Th.)

$C_{22}H_{22}N_4O_8$ (470,448)

4,126 mg Subst.	CO_2	8,470 mg	H_2O	1,623 mg
Ber.	C	55,70	H	4,67
Gef.		56,02		4,42

γ,γ-Diacetylcrotonsäureäthylester (VII)

26,8 g (0,22 Mol) Natriumacetylaceton werden in 25 ml nicht getrocknetem Toluol aufgeschlämmt und unter Rühren die Lösung von 13,5 g (0,1 Mol) α-Chloracrylsäureäthylester in 25 ml Toluol zugetropft. Dabei ist eine Temperaturerhöhung um 25° zu beobachten. Das Reaktionsgemisch wird unter Rühren 2 Stunden auf dem Ölbad bei 110° gerückflusst, mit Wasser versetzt und wie üblich aufgearbeitet. Es wird eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit erhalten, die bei 12 mm einen Siedepunkt von 152-153° zeigt. Ausbeute 12,1 g (61,0 d.Th.)

Die erhaltene Verbindung gibt Doppelbindungsreaktionen, eine dunkelrote Eisen-III-chloridreaktion, negative Beilsteinprobe und reagiert mit schwefelsaurer 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung.
Führt man die oben angegebene Reaktion in Petroläther als Lösungsmittel durch, so liegt die Ausbeute niedriger, Ausbeute 6,9 g (34,7 % d.Th.)

$C_{10}H_{14}O_4$ (198,222)

3,317 mg Subst.	CO_2	16,150 mg	H_2O	4,677 mg
Ber.	C	60,60	H	7,12
Gef.		60,24		7,15

2,4-Dinitrophenylhydrazon des γ,γ-Diacetylcrotonsäureäthylesters (VIII)

Beim Versetzen einer Lösung von 0,5 g γ,γ-Diacetylcrotonsäureäthylester in 15 ml Methanol mit einer Lösung von 0,4 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 10 ml Methanol und 2 ml konz. Schwefelsäure + 3 ml Wasser, erhält man nach dem Abkühlen des kurz auf dem Wasserbad erwärmten Reaktionsgemisches eine rotviolette, kristalline Fällung. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methanol können rotviolette, gut kristallisierende Nadeln vom Schmelzpunkt 157° erhalten werden. Ausbeute 0,5 g (52,6 % d.Th.)

$C_{16}H_{18}N_4O_7$ (378,356)

4,469 mg Subst.	CO_2	8,294 mg	H_2O	2,002 mg
Ber.	C	50,80	H	4,80
Gef.		50,65		5,01

α-Acetyl-ß-methylglutaconsäurediäthylester (IX)

10,8 g (0,2 Mol) technisches Natriummethylat werden in 50 ml Toluol (nicht getrocknet) aufgeschlämmt und unter Rühren 26 g (0,2 Mol) Acetessigester zugegeben. Dann wird die Lösung von 14,9 g (0,1 Mol) α-Chlorcrotonsäureäthylester in 25 ml Toluol zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird noch 6 Stunden unter Rühren gerückflusst, mit 50 ml 10%iger Essigsäure angesäuert und wie üblich aufgearbeitet. Durch Rektifizierung im Hochvakuum wird eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit erhalten, die bei 0,2 mm einen Siedepunkt von 141° zeigt.

Ausbeute 14,7 g (49 % d.Th.).
Die erhaltene Verbindung gibt Doppelbindungsreaktionen, eine braune Eisen-III-chlorid-reaktion und negative Beilsteinprobe.

$C_{12}H_{18}O_5$ (242,274)

4,119 mg Subst.		CO_2	9,037 mg	H_2O	2,811 mg
	Ber.	C	59,14	H	7,50
	Gef.		59,62		7,63

α-Benzoyl-ß-methylglutaconsäurediäthylester (XI)

10,8 g (0,2 Mol) technisches Natriummethylat werden in 50 ml nicht getrocknetem Toluol aufgeschlämmt und unter Rühren die Lösung von 36,4 g (0,2 Mol) Benzoylessigester in 50 ml Toluol zugetropft, wobei sich das Natriumsalz abscheidet. Das Gemisch wird auf dem Ölbad auf 110° erhitzt und die Lösung von 14,9 g (0,1 Mol) α-Chlorcrotonsäureäthylester in 25 ml Toluol bei dieser Temperatur zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird noch 7 Stunden bei 110° unter Rühren gerückflusst, mit 50 ml 10%iger Essigsäure angesäuert und wie üblich aufgearbeitet. Durch Destillation im Hochvakuum wird eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit erhalten, die bei 0,6 mm einen Siedepunkt von 165° hat. Ausbeute 18,5 g (61 % d.Th.). Die erhaltene Verbindung zeigt dunkelrote Eisen-III-chloridreaktion, Doppelverbindungsreaktionen und negative Beilsteinprobe.

$C_{17}H_{20}O_5$ (304,35)

6,755 mg Subst.		CO_2	16,541 mg	H_2O	3,862 mg
	Ber.	C	67,09	H	6,63
	Gef.		66,83		6,39

α-Carbäthoxy-α,ß-dimethyl-glutaconsäurediäthylester (XII)

10,8 g (0,2 Mol) technisches Natriummethylat, 34,8 g (0,2 Mol) Methylmalonsäurediäthylester und 14,9 g (0,1 Mol) α-Chlorcrotonsäureäthylester werden genauso wie oben beschrieben in 150 ml nicht getrocknetem Toluol bei 110° umgesetzt und eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit erhalten, die bei 0,3 mm einen Siedepunkt von 95-96° zeigt. Ausbeute 23,7 g (69 % d.Th.).
Die erhaltene Verbindung zeigt Doppelbindungsreaktion, keine Eisen-III-chloridreaktion und negative Beilsteinprobe.

In der Literatur (11) wird ein Siedepunkt von 170° bei 15 mm angegeben.

γ-Acetyl-γ-carbäthoxy-ß-carbomethoxycrotonsäuremethylester (XIII)

16,7 g (0,11 Mol) Natriumacetessigester werden in 50 ml nicht getrocknetem Toluol aufge-

schlämmt und auf dem Ölbad auf 110° erhitzt. Bei dieser Temperatur wird die Lösung von 11,3 g (0,05 Mol) Brommaleinsäuredimethylester tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird noch 6 Stunden bei 110° gerührt, mit 50 ml 10%iger Essigsäure angesäuert und wie üblich aufgearbeitet. Durch Destillation im Hochvakuum wird eine schwach gelb gefärbte, viskose Flüssigkeit erhalten, die bei 0,2 mm einen Siedepunkt von 149° zeigt. Ausbeute 10,3 g (78,2 % d.Th.).
Die erhaltene Verbindung zeigt Doppelbindungsreaktionen, dunkelrote Eisen-III-chloridreaktion und negative Beilsteinprobe.

$C_{12}H_{16}O_7$ (272,258)

5,174 mg Subst.		CO_2	10,155 mg	H_2O	2,690 mg
	Ber.	C	53,13	H	5,92
			53,55		5,82

γ-Äthoxalyl-γ-carbäthoxy-ß-carbomethoxycrotonsäuremethylester (XIV)

23,0 g (0,1 Mol) Natriumoxalessigester werden in 50 ml nicht getrocknetem Toluol aufgeschlämmt und bei Raumtemperatur die Lösung von 11,3 g (0,05 Mol) Brommaleinsäuredimethylester in 50 ml Toluol tropfenweise unter Rühren zugegeben, wobei eine Temperaturerhöhung von 10° beobachtet wird. Das Reaktionsgemisch wird wieder 6 Stunden bei 110° gerührt, mit 50 ml 10%iger Schwefelsäure angesäuert und wie üblich aufgearbeitet. Durch Destillation im Hochvakuum wird eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit erhalten, die bei 0,4 mm einen Siedepunkt von 165° zeigt. Ausbeute 15,7 g (46,5 % d.Th.).

$C_{14}H_{18}O_9$ (330,284)

3,900 mg Subst.		CO_2	7,256 mg	H_2O	1,545 mg
	Ber.	C	50,91	H	4,68
	Gef.		50,74		4,42

γ-Benzoyl-γ-carbäthoxy-ß-carbomethoxycrotonsäuremethylester (XV)

10,8 g (0,2 Mol) technisches Natriummethylat werden in 50 ml nicht getrocknetem Toluol aufgeschlämmt und die Lösung von 36,4 g (0,2 Mol) Benzoylessigester in 50 ml zugetropft, wobei sich das Natriumsalz des Benzoylessigesters abscheidet. Das Gemisch wird auf 110° erhitzt und bei dieser Temperatur die Lösung von 22,6 g (0,1 Mol) Brommaleinsäuredimethylester in 25 ml Toluol unter Rühren tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird noch 3 Stunden bei 110° gerührt, mit 100 ml Wasser versetzt, die Toluolschicht abgetrennt und wie üblich aufgearbeitet. Durch Destillation im Hochvakuum wird eine gelbe, zähflüssige und grün fluoreszierende Flüssigkeit erhalten, die bei 0,3 mm einen Siedepunkt von 203° hat. Durch Anreiben mit Methanol werden farblose Blättchen erhalten, die einen Schmelzpunkt von 126° aufweisen und aus Methanol umkristallisiert werden können. Ausbeute 28,3 g (84,5 % d.Th).

Die erhaltenen Kristalle zeigen Doppelbindungsreaktionen, rotbraune Eisen-III-chlorid-reaktion und negative Beilsteinprobe.

$C_{17}H_{18}O_7$ (334,334)

4,842 mg Subst.	CO_2	10,775 mg	H_2O	2,170 mg
Ber.	C	61,07	H	5,43
Gef.		60,74		5,02

α-Carbäthoxy-ß-methylaconitsäureäthylester (XVI)

10,8 g (0,2 Mol) technisches Natriummethylat ,34,8 g (0,2 Mol) Methylmalonsäurediäthylester und 25,3 g (0,1 Mol) Brommaleinsäurediäthylester werden in 150 ml nicht getrocknetem Toluol bei 110° wie oben beschrieben umgesetzt und anschliessend 6 Stunden bei 110° gerührt. Nach dem üblichen Aufarbeiten wird eine farblose Flüssigkeit erhalten, die bei 0,3 mm einen Siedepunkt von 130-131° zeigt. Ausbeute 27,6 g (80 % d.Th.).
Die erhaltene Verbindung zeigt Doppelbindungsreaktionen, keine Eisen-III-chloridreaktion und negative Beilsteinprobe.
In der Literatur (11) wird ein Siedepunkt von 206-207° bei 20 mm angegeben.

ß-Acetonyl-ß-phenyl-acrylsäureäthylester (XVII)

30,4 g (0,2 Mol) Natriumacetessigester werden in 100 ml nicht getrocknetem Toluol aufgeschlämmt und die Lösung von 25,5 g (0,1 Mol)α-Bromzimtsäureäthylester in 50 ml Toluol unter Rühren zugetropft, wobei eine Temperaturerhöhung von 5° beobachtet wird. Das Reaktionsgemisch wird noch 8 Stunden auf dem Ölbad bei 11o° unter Rühren gerückflusst, mit 50 ml 10%iger Essigsäure angesäuert, die Toluolschicht abgetrennt, mit Wasser gewaschen und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Bei der Destillation im Hochvakuum wird eine Kohlendioxidabspaltung beobachtet und eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit erhalten, die bei 0,3 mm einen Siedepunkt von 99° zeigt. Ausbeute 13,9 g (60 % d.Th.)
Die erhaltene Verbindung zeigt Doppelbindungsreaktionen, rotbraune Eisen-III-chloridreaktion und negative Beilsteinprobe.

$C_{14}H_{17}O_3$ (232,268)

6,059 mg Subst.	CO_2	15,994 mg	H_2O	3,789 mg
Ber.	C	72,29	H	6,94
Gef.		72,04		6,99

α-Carbäthoxy-ß-phenyl-α-methylglutaconsäurediäthylester (XVIII)

10,8 g (0,2 Mol) technisches Natriummethylat , 34,8 g (0,2 Mol) Methylmalonsäurediäthylester und 25,5 g (0,1 Mol)α- Bromzimtsäureäthylester werden wie oben beschrieben in 150 ml nicht getrocknetem Toluol umgesetzt und eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit erhalten, di

bei 0,4 mm einen Siedepunkt von 120° zeigt. Ausbeute 22,7 g (65 % d.Th.)
Die erhaltene Verbindung gibt Doppelbindungsreaktionen, keine Eisen-III-chloridreaktion und negative Beilsteinprobe.

In der Literatur (11) wird ein Siedepunkt von 210-212° bei 13 mm angegeben.

α-Carbäthoxy-ß-phenyl-α-äthylmalonsäurediäthylester (XIX)

10,8 g (0,2 Mol) technisches Natriummethylat, 37,6 g (0,2 Mol) Äthylmalonsäurediäthylester und 25,5 g α-Bromzimtsäureäthylester werden wie oben beschrieben in 150 ml nicht getrocknetem Toluol umgesetzt und eine farblose Flüssigkeit erhalten, die bei 0,3 mm einen Siedepunkt von 123° aufweist. Ausbeute 19,7 g (60 % d.Th.).
Die erhaltene Verbindung zeigt Doppelbindungsreaktionen, keine Eisen-III-chloridreaktion und negative Beilsteinprobe.

In der Literatur (11) wird ein Siedepunkt von 212-213° bei 10 mm angegeben.

γ-Acetyl-γ-carbäthoxycrotonsäurenitril (XX)

30,4 g (0,2 Mol) Natriumacetessigester werden in 50 ml nicht getrocknetem Benzol aufgeschlämmt und die Lösung von 8,8 g (0,1 Mol) α-Chloracrylnitril in 50 ml Benzol zugetropft, wobei eine Temperaturerhöhung von 20° beobachtet wird. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht stehengelassen und auf dem Wasserbad unter Rühren 3 Stunden bei 90-100° erhitzt. Das ausgeschiedene Kochsalz und nicht umgesetzter Natriumacetessigester werdenabfiltriert und die Benzolphase im Scheidetrichter mit dreimal 50 ml Wasser neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibende Rückstand ergibt bei der Fraktionierung im Wasserstrahlvakuum eine farblose Flüssigkeit, die bei 12 mm einen Siedepunkt von 142-143° zeigt.
Die erhaltene Verbindung zeigt Doppelbindungsreaktionen, rote Eisen-III-chloridreaktion und negative Beilsteinprobe. Ausbeute 10,5 g (58 % d.Th.)

$C_9H_{11}NO_3$ (181,186)

4,887 mg Subst.	CO_2	10,668 mg	H_2O	2,695 mg
Ber.	C	59,38	H	6,09
Gef.		59,53		6,13

2,4-Dinitrophenylhydrazon des γ-Acetyl-γ-carbäthoxy-crotonsäurenitrile (XXI)

Beim Versetzen einer Lösung von 0,5 g γ-Acetyl-γ-carbäthoxy-crotonsäurenitril in 15 ml Methanol mit einer Lösung von 0,4 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 10 ml Methanol und 2ml konz. Schwefelsäure + 3 ml Wasser erhält man nach dem Abkühlen des kurz auf dem Wasserbad erwärmten Reaktionsgemisches eine gelbe, kristalline Fällung. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Butylacetat können gelbe Prismen vom Schmelzpunkt 184-185° erhalten werden. Ausbeute 0,3 g (30 % d.Th.).

$C_{15}H_{15}N_5O_6$ (361,330)

3,988 mg Subst.	CO_2	7,281 mg	H_2O	1,500 mg
Ber.	C	49,86	H	4,19
Gef.		49,82		4,20

α-Acetyl-α-Carbäthoxy-β-benzyl-croton säurenitril (XXII)

10,8 g (0,2 Mol) technisches Natriummethylat werden in 50 ml nicht getrocknetem Toluol aufgeschlämmt und 22 g (0,1 Mol) α-Benzylacetessigester in 50 ml Toluol gelöst zugegeben. Unter Rühren wird die Lösung von 8,8 g (0,1 Mol) α-Chloracrylnitril in 50 ml Toluol zugetropft, wobei eine Temperatuerhöhung von 15° beobachtet wird. Dann wird sofort mit verdünnter Schwefelsäure (10%ig) angesäuert und wie üblich aufgearbeitet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird durch Fraktionierung des Rückstandes im Hochvakuum eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit erhalten, die bei 0,2 mm einen Siedepunkt von 162-163° zeigt. Ausbeute 24,7 g (91,5 % d.Th.).
Die erhaltene Verbindung zeigt Doppelbindungsreaktionen, keine Eisen-III-chloridreaktion und negative Beilsteinprobe.

$C_{16}H_{17}NO_3$ (271,304)

4,544 mg Subst.	CO_2	11,605 mg	H_2O	2,664 mg
Ber.	C	70,83	H	6,32
Gef.		69,71		6,56

10,568 mg Subst. 0,441 ml N_2/24° und 738 mm

Ber.	N	5,16
Gef.		4,65

α-Äthoxalyl-β-carbäthoxycrotonsäurenitril (XXIII)

37,6 g (0,2 Mol) Natriumoxalessigester werden in 50 ml nicht getrocknetem Toluol aufgeschlämmt und unter Rühren die Lösung von 8,8 g (0,1 Mol) α-Chloracrylnitril zugegeben, wobei eine Temperaturerhöhung von 5° beobachtet wird. Das Reaktionsgemisch wird noch 2 Stunden auf dem Ölbad bei 110° gerührt, mit 2n Schwefelsäure angesäuert und wie mehrfach beschrieben aufgearbeitet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird durch Destillation des Rückstandes im Hochvakuum eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit erhalten, die bei 0,4 mm einen Siedepunkt von 115-116° zeigt. Ausbeute 16,7 g (70 % d.Th.).
Die erhaltene Verbindung zeigt rote Eisen-III-chloridreaktion, Doppelbindungsreaktionen und negative Beilsteinprobe.

$C_{11}H_{13}NO_5$ (239,222)

5,412 mg Subst.	CO_2	11,037 mg	H_2O	2,730 mg
Ber.	C	55,24	H	5,48
Gef.		55,66		5,60

2,4-Dinitrophenylhydrazon des γ-Äthoxalyl-γ-carbäthoxy-crotonsäurenitrils (XXIV)

Beim Versetzen einer Lösung von 0,5 g γ-Äthoxalyl- γ-carbäthoxy-crotonsäurenitril in 15 ml Methanol mit einer Lösung von 0,4 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 10 ml Methanol und 2 ml konz. Schwefelsäure + 3 ml Wasser erhält man nach dem Abkühlen des kurz auf dem Wasserbad erwärmten Reaktionsgemisches eine orangerote, kristalline Fällung. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Dioxan/Wasser können orangerote Blättchen vom Schmelzpunkt 230° erhalten werden. Ausbeute 0,4 g (50 % d.Th.).

$C_{17}H_{17}N_5O_8$ (419,346)

2,535 mg Subst.	0,386 ml N_2 / 24° 731 mm			
Ber.	N	16,7		
Gef.		16,8		

γ-Benzoyl-γ-carbäthoxycrotonsäurenitril (XXV)

9,6 g (0,2 Mol) Natriumäthylat p.a. werden in 50 ml nicht getrocknetem Toluol aufgeschlämmt und die Lösung von 38,4 g (0,2 Mol) Benzoylessigester zugegeben. Unter Rühren wird die Lösung von 8,8 g (0,1 Mol) α-Chloracrylnitril in 50 ml Toluol zugetropft, wobei eine starke Temperaturerhöhung beobachtet wird. Die Temperatur während des Zutropfens wird durch Wasserkühlung unter 25° behalten. Das Reaktionsgemisch wird 6 Stunden unter Rückfluss erhitzt und gerührt. Nach dem Abkühlen wird mit 50 ml einer 25 %igen Essigsäure angesäuert und wie üblich aufgearbeitet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand im Hochvakuum rektifiziert und eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit erhalten, die bei 0,1 mm einen Siedepunkt von 102-104° zeigt. Ausbeute 17,8 g (73 % d.Th.).
Die erhaltene Verbindung zeigt Doppelbindungsreaktionen, rotviolette Eisen-III-chlorid-reaktion und negative Beilsteinprobe.

$C_{14}H_{13}NO_3$ (243,252)

3,914 mg Subst.	CO_2	9,913 mg	H_2O	2,000 mg
Ber.	C	69,12	H	5,39
Gef.		69,12		5,68

2,4-Dinitrophenylhydrazon des γ-Benzoyl-γ-carbäthoxy-crotonsäurenitrils (XXVI)

Beim Versetzen einer Lösung von 0,5 g γ-Benzoyl-γ-carbäthoxy-crotonsäurenitril in 15 ml Methanol mit einer Lösung von 0,4 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 10 ml Methanol und 2 konz. Schwefelsäure + 3 ml Wasser erhält man nach dem Abkühlen des kurz auf dem Wasserbad erwärmten Reaktionsgemisches eine gelbe, kristalline Fällung. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Butylacetat können gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 238° erhalten werden. Ausbeute 0,4 g (47 % d.Th.).

$C_{20}H_{17}N_5O_6$ (423,396)

0,2035 mg Subst. 0,294 ml N_2 / 24° 738 mm

Ber. N 16,54
Gef. 16,50

γ,γ-Dicarbäthoxy-γ-methylcrotonsäurenitril (XXVII)

10,8 g (0,2 Mol) technisches Natriummethylat werden in 50 ml nicht getrocknetem Toluol aufgeschlämmt und 26,1 g (0,15 Mol) Methylmalonsäurediäthylester zugegeben. Unter Rühren wird die Lösung von 8,8 g (0,1 Mol) α-Chloracrylnitril zugetropft, wobei eine Temperaturerhöhung von 20° beobachtet wird. Das Reaktionsgemisch wird 6 Stunden bei 110° gerührt, mit 50 ml 10%iger Schwefelsäure versetzt und wie mehrfach beschrieben aufgearbeitet. Durch Destillation im Hochvakuum wird eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit erhalten, die bei 0,3 mm einen Siedepunkt von 145-146° zeigt. Ausbeute 15,3 g (68 % d.Th.).
Die erhaltene Verbindung zeigt Doppelbindungsreaktionen, keine Eisen-III-chloridreaktion und negative Beilsteinprobe.

$C_{11}H_{15}NO_4$ (225,238)

4,901 mg Subst. CO_2 10,537 mg H_2O 2,973 mg

Ber. C 58,65 H 6,71
Gef. 58,64 6,74

γ,γ-Dicarbäthoxy-γ-methyl-α-chlorbuttersäurenitril (XXVIII)

Bei Durchführung der Reaktion wie oben angegeben und sechsstündigem Rühren bei Zimmertemperatur wird nach dem Aufarbeiten eine farblose Flüssigkeit erhalten, die bei 0,2 mm einen Siedepunkt von 137° zeigt. Ausbeute 17,8 g (65,5 % d.Th.).
Die erhaltene Verbindung zeigt keine Doppelbindungsreaktionen und positive Beilsteinprobe.

$C_{11}H_{16}NO_4Cl$ (261,713)

4,435 mg Subst.	CO_2	8,131 mg	H_2O	2,561 mg
Ber.	C	50,48	H	6,18
Gef.		50,04		6,46

α-(α-Chlorpropionitrilo)-cyclopentanoncarbonsäureäthylester (XXIX)

10,8 g (0,2 Mol) technisches Natriummethylat werden in 50 ml nicht getrocknetem Toluol aufgeschlämmt und 15,6 g (0,1 Mol) Cyclopentanoncarbonsäureäthylester zugegeben. Unter Rühren wird die Lösung von 8,8 g (0,1 Mol) α-Chloracrylnitril in 50 ml Toluol zugetropft, wobei eine Temperaturerhöhung von 15° zu beobachten ist. Das Reaktionsgemisch wird 6 Stunden bei 110° gerührt, mit 100 ml Wasser versetzt, die Toluolschicht abgetrennt und wie üblich aufgearbeitet. Durch fraktionierte Destillation im Hochvakuum wird eine farblose Flüssigkeit erhalten, die bei 0,3 mm einen Siedepunkt von 154° zeigt. Ausbeute 12,8 g (52,5 % d.Th.).
Die erhaltene Verbindung zeigt keine Doppelbindungsreaktionen, keine Eisen-III-chlorid-reaktion und positive Beilsteinprobe.

$C_{11}H_{14}ClNO_3$ (243,679)

3,913 mg Subst.	CO_2	7,911 mg	H_2O	2,091 mg
Ber.	C	54,22	H	5,48
Gef.		55,17		5,98

11,458 mg Subst. 0,569 ml N_2/24° bei 738 mm

Ber. N	5,75
Gef.	5,54

1,1,2-Tricarbäthoxycyclopropan (XXX)

4,6 g (0,2 Mol) Natrium werden in 75 ml absolutem Äthanol aufgelöst und nach dem Erkalten 33 g (0,2 Mol) Malonsäurediäthylester zugetropft, wobei sich Natriummalonsäurediäthylester abscheidet. Hierzu wird die Lösung von 13,5 g (0,1 Mol) α-Chloracrylsäureäthylester in 100 ml nicht getrocknetem Toluol tropfenweise zugegeben, wobei eine Temperaturerhöhung von 10° zu beobachten ist. Das Reaktionsgemisch wird 6 Stunden bei 110° gerührt, mit 100 ml Wasser versetzt und wie üblich aufgearbeitet. Durch Destillation im Wasserstrahlvakuum wird eine farblose Flüssigkeit erhalten, die bei 12 mm einen Siedepunkt von 158° zeigt. Ausbeute 13,8 g (53,5 % d.Th.). In der Literatur wird ein Siedepunkt von 270-280° angegeben (18).

Die erhaltene Verbindung entfärbt zwar Bromwasser, ist aber gegen eine sodaalkalische Kaliumpermanganatlösung beständig. Die Beilsteinprobe ist negativ.

1,1,2-Cyclopropantricarbonsäure (XXXI)

12,9 g (0,05 Mol) XXX werden mit konz. Natronlauge (25 ml) 3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wird vorsichtig mit konz. Salzsäure versetzt und im Scheidetrich mehrmals mit Äther extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird ein farbloser Kristallbrei erhalten, der mehrmals aus Äther umkristallisiert farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 183-184° ergibt. Ausbeute 5,2 g (60 % d.Th.).

In der Literatur (18) wird ein Schmelzpunkt von 184° angegeben.

1,1,2-Tricarbäthoxy-3-methyl-cyclopropan (XXXII)

13,8 g (0,3 Mol) Natriumäthylat werden in 100 ml nicht getrocknetem Toluol aufgeschlämmt und 16 g (0,1 Mol) Malonsäurediäthylester zugegeben. Unter Rühren wird die Lösung von 14,9 g (0,1 Mol) α -Chlorcrotonsäureäthylester in 50 ml Toluol zugetropft, wobei eine Temperaturerhöhung von 10° beobachtet wird. Das Reaktionsgemisch wird 6 Stunden bei 110° gerührt, mit 50 ml 10%iger Essigsäure versetzt, die Toluolschicht abgetrennt und wie üblich aufgearbeitet. Durch Destillation im Hochvakuum wird eine farblose Flüssigkeit erhalten, die bei 0,7 mm einen Siedepunkt von 94-95° zeigt. Ausbeute 15,5 g (57 % d.Th.).
In der Literatur wird ein Siedepunkt von 163-164° bei 15 mm angegeben (19).

Die erhaltene Verbindung ist gegen eine sodaalkalische Kaliumpermanganatlösung beständig, entfärbt aber Bromwasser.

1,1,2,3-Tetracarbäthoxycyclopropan (XXXIII)

6,9 g (0,15 Mol) Natriumäthylat werden in 100 ml nicht getrocknetem Toluol aufgeschlämmt und mit einer Lösung von 8 g (0,05 Mol) Malonsäurediäthylester umgesetzt. Unter Rühren wird die Lösung von 12,6 g (0,05 Mol) Brommaleinsäurediäthylester in 50 ml Toluol zugetropft, wobei eine Temperaturerhöhung von 10° beobachtet wird. Das Reaktionsgemisch wird 8 Stunden bei 110° gerührt, mit 50 ml 10%iger Essigsäure versetzt, die Toluolschicht abgetrennt und wie üblich aufgearbeitet. Durch Destillation im Hochvakuum wird eine farblose Flüssigkeit erhalten die bei 0,7 mm einen Siedepunkt von 80° zeigt. Ausbeute 8,7 g (53 % d.Th.).
In der Literatur wird ein Siedepunkt von 220-230° bei 40 mm angegeben (20).

Die erhaltene Verbindung entfärbt Bromwasser und ist gegen eine sodaalkalische Kaliumpermanganatlösung beständig.

1,1,2-Tricarbäthoxy-3-phenylcyclpropan (XXXIV)

13,8 g (0,3 Mol) Natriumäthylat, 16 g (0,1 Mol) Malonsäurediäthylester und 25,5 g (0,1 Mo α -Bromzimtsäureäthylester werden wie oben beschrieben in 150 ml nicht getrocknetem Tolu

umgesetzt und eine farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 130-131° bei 0,8 mm erhalten, die die oben angegebenen Eigenschaften zeigt.
In der Literatur wird ein Siedepunkt von 208-211 ° bei 16 mm angegeben (22).

Umsetzungsversuche von Natriumethylat, Natriumäthylat und Phenolkalium mit α,ß-Dichlorbuttersäureäthylester, α-Chloracrylsäureäthylester und α,ß-Dichlorpropionitril.

2,3 g (0,1 Mol) Natrium werden in 25 ml absolutem Methanol gelöst und 6,8 g (0,05 Mol) α-Chloracrylsäureäthylester, in 25 ml absolutem Methanol gelöst, tropfenweise zugegeben, wobei eine Temperaturerhöhung von 10° beobachtet wird. Das Reaktionsgemisch wird 2 Tage bei Zimmertemperatur gerührt und das ausgeschiedene Kochsalz abgesaugt. Nach dem Einengen im Vakuum wird mit 100 ml Toluol versetzt, die Toluolphase dreimal mit 50 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Bei der Destillation im Wasserstrahlvakuum unter Stickstoff erfolgt Polymerisation.

2,3 g (0,1 Mol) Natrium werden in 20 ml absolutem Äthanol gelöst und die Lösung von 6,8 g (0,05 Mol) α-Chloracrylsäureäthylester in 20 ml absolutem Äthanol tropfenweise zugegeben, wobei eine Temperaturerhöhung von 15° beobachtet wird. Das Reaktionsgemisch wird noch eine Stunde bei 80° gerührt, 3 Tropfen Wasser zugesetzt und über Nacht stehengelassen. Die Lösung reagiert neutral, sie wird mit 50 ml Wasser und 50 ml Äther versetzt, die Ätherphase abgetrennt und die wässrige Phase mit 50 ml Äther extrahiert. Das Lösungsmittel wird über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum entfernt. Bei der Destillation im Vakuum erfolgt auch hier Polymerisation.
Wird der nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand mit einer methanolischen, schwefelsauren 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung versetzt und kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, so bildet sich ein gelber Kristallbrei. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Butylacetat werden gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 151° erhalten. Sie erwiesen sich als identisch mit dem 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Acetaldehyds (siehe theoretischer Teil, Seite 23)

Durch Umsetzung von 13,6 g (0,2 Mol) Natriumäthylat in 50 ml nicht getrocknetem Toluol mit einer Lösung von 12,4 g (0,1 Mol) α,ß-Dichlorpropionitril in 50 ml Toluol wird nach dem Aufarbeiten eine farblose Flüssigkeit erhalten, die einen Siedepunkt von 90 ° zeigt und mit α-Chloracrylnitril identisch ist. 29,3 g (0,22 Mol) Kaliumphenolat werden in 50 ml nicht getrocknetem Toluol aufgeschlämmt und die Lösung von 18,6 g (0,1 Mol) α,ß-Dichlorbuttersäureäthylester in 50 ml Toluol tropfenweise zugegeben, wobei keine Temperaturerhöhung beobachtet wird. Das Reaktionsgemisch wird 3 Stunden auf 110° erhitzt und nach dem Erkalten mit 50 ml einer 10 %igen Essigsäurelösung versetzt. Die Toluolschicht wird abgetrennt, mit Wasser neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es wird eine farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 67° bei 12 mm erhalten, die mit α-Chlorarotonsäureäthylester identisch ist.

Umsetzungsversuche von Acetonnatrium und Acetophenonnatrium mit α-Chloracrylsäureäthylester.

2,3 g (0,1 Mol) Natriumdraht werden mit 100 ml absolutem Äther überschichtet und auf -20° abgekühlt. Unter Rühren werden 5,8 g (0,1 Mol) über Calciumchlorid getrocknetes Aceton bzw. 12 g (0,1 Mol) Acetophenon langsam zugetropft, wobei das Natrium in Lösung geht. Zu der Lösung wird bei -25° die Lösung von 13,5 g (0,1 Mol) α-Chloracrylsäureäthylester zugetropft, wobei sich das Reaktionsgemisch grün färbt. Das Reaktionsgemisch wird im Kühlbad belassen bis die Temperatur auf + 20° gestiegen ist und noch einen Tag bei Zimmertemperatur gerührt. Dann mit 100 ml Wasser versetzt, organische Phase abgetrennt, mit Wasser neutral gewaschen und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Hauptmenge (12 g) des eingesetzten α-Chloracrylsäureäthylesters und Aceton bzw. Acetophenon werden unverändert zurückerhalten.

γ-Phenyl-γ-acetylcrotonsäureäthylester (XXXV)

10,8 g (0,2 Mol) Natriummethylat werden mit 50 ml nicht getrocknetem Toluol versetzt und 13,4 g (0,1 Mol) Phenylaceton zugefügt, wobei sich das gelbe Natriumsalz abscheidet. 17,1 g (0,1 Mol) α,ß-Dichlorpropionsäureäthylester werden in 50 ml Toluol gelöst und tropfenweise zugegeben, wobei eine Temperaturerhöhung von 25° beobachtet wird. Das Reaktionsgemisch wird noch 8 Stunden auf dem Wasserbad unter Rühren erhitzt, nach dem Erkalten mit 50 ml 10%iger Essigsäure versetzt, die Toluolphase abgetrennt, mit Wasser neutral gewaschen und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Durch Destillation im Hochvakuum wird eine farblose Flüssigkeit erhalten, die bei 0,9 mm einen Siedepunkt von 170-171° zeigt. Durch Anreiben mit Benzol und mehrmaliges Umkristallisieren aus Benzol werden farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 120-121° erhalten, die sich an der Luft leicht braun färben. Ausbeute 15,1 g (65 % d.Th.). Die erhaltenen Kristalle zeigen Doppelbindungsreaktionen, keine Eisen-III-chloridreaktion und negative Beilsteinprobe.

$C_{14}H_{16}O_3$ (232,268)

6,047 mg Subst.	CO_2	15,981 mg	H_2O	3,776 mg
Ber.	C	72,39	H	6,94
Gef.		72,08		6,94

ß-Diäthylaminoacrylsäureäthylester (XXXVI)

8 g (0,11 Mol) Diäthylamin werden in 25 ml Petroläther gelöst und unter Rühren die Lösung von 6,8 g (0,05 Mol)α-Chloracrylsäureäthylester in 25ml Petroläther zugetropft. Hierbei wird eine Temperaturerhöhung von 10° beobachtet. Das Reaktionsgemisch wird unter Rühren noch 6 Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten wird abgeschiedenes Diäthylaminhydrochlorid abgesaugt und die Petrolätherphase im Scheidetrichter mit 50 ml Wasser und 40 ml 25 %iger Essigsäure versetzt und mit zweimal 50 ml Wasser neutral gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand im Wasserstrahlvakuum rektifiziert. Farblose Flüssigkeit $Sdp._{12}$ 115-117°. Ausbeute 5,7 g (67 % d.Th.).
In der Literatur wird ein Siedepunkt von 129-130° bei 18 mm angegeben .

ß-Piperidinoacrylsäureäthylester (XXXVII)

9,4 g (0,11 Mol) Piperidin werden in 30 ml Toluol gelöst und mit einer Lösung von 6,8 g (0,05 Mol)α-Chloracrylsäureäthylester in 30 ml Toluol umgesetzt. Temperaturerhöhung 3°. Sechsständiges Erhitzen auf dem Wasserbad und Aufarbeitung wie oben beschrieben ergibt durch Rektifikation im Wasserstrahlvakuum eine farblose Flüssigkeit, $Sdp._{14}$ 150-152°. Ausbeute 5,8 g (63 % d.Th.).
In der Literatur wird ein Siedepunkt von 152° bei 14 mm angegeben (8,23).

ß-Morpholinoacrylsäureäthylester (XXXVIII)

19,1 g (0,22 Mol) Morpholin und 13,5 g (0,1 Mol)α-Chloracrylsäureäthylester werden in 50 ml Toluol wie oben beschrieben umgesetzt und eine farblose Flüssigkeit erhalten. Siedepunkt 136-138° bei 0,6 mm. Ausbeute 10,7 g (58 % d.Th.).
In der Literatur (23) wird ein Siedepunkt von 138-142° bei 0,8 mm angegeben.

ß-Piperidinocrotonsäureäthylester (IXL)

17 g (0,2 Mol) Piperidin werden in 50 ml Toluol gelöst und die Lösung von 14,9 g (0,1 Mol) α-Chlorcrotonsäureäthylester in 50 ml Toluol zugetropft, wobei eine Temperaturerhöhung von 10° beobachtet wird. Nach achtständigem Erhitzen auf dem Wasserbad wird wie mehrfach beschrieben aufgearbeitet und eine farblose Flüssigkeit erhalten, die bei 12 mm einen Siedepunkt von 158-159° zeigt. Ausbeute 11,8 g (60 % d.Th.).
In der Literatur wird ein Siedepunkt von 165° bei 15 mm angegeben (24).

ß-Morpholinocrotonsäureäthylester (XL)

19,1 g (0,22 Mol) Morpholin werden in 50 ml Toluol gelöst und die Lösung von 14,9 g (0,1 Mol) α-Chlorcrotonsäureäthylester in 50 ml Toluol zugetropft, wobei eine Temperaturerhöhung von 30° beobachtet wird. Das Reaktionsgemisch wird noch einen Tag bei Zimmertemperatur gerührt und nach dem Absaugen des abgeschiedenen Morpholinhydrochlorids wie üblich aufgearbeitet. Es wird eine farblose Flüssigkeit erhalten, die bei 12 mm einen Siedepunkt von 170°

zeigt, Ausbeute 12, 9 g (65 % d.Th.).

$C_{10}H_{17}NO_3$ (199,244)

0,5524 mg Subst. 0,347 ml N_2 / 24° 738 mm

Ber.	N	7,03
Gef.		7,01

Piperidinomaleinsäuredimethylester (XLI)

34 g (0,4 Mol) Piperidin werden in 50 ml Toluol gelöst und die Lösung von 22,3 g (0,1 Mol) Brommaleinsäuredimethylester in 50 ml Toluol unter Rühren zugetropft, wobei eine Temperaturerhöhung von 20° beobachtet wird. Das Reaktionsgemisch wird noch einen Tag bei Zimmertemperatur gerührt und abgeschiedenes Piperidinbromhydrat abgesaugt. Nach dem üblichen Aufarbeiten werden farblose Blättchen durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Äthanol erhalten. Schmelzpunkt 81-82°. Ausbeute 20 g (88 % d.Th.).

$C_{11}H_{17}NO_4$ (227,264)

4,160 mg Subst. CO_2 8,955 mg H_2O 2,885 mg

Ber.	C	58,13	H	7,54
Gef.		58,75		7,76

Morpholinomaleinsäuredimethylester (XLII)

19,1 g (0,22 Mol) Morpholin werden in 50 ml Toluol gelöst und mit einer Lösung von 22,3 g (0,1 Mol) Brommaleinsäuredimethylester in 50 ml Toluol umgesetzt, wobei eine Temperaturerhöhung von 25° beobachtet wird. Das Reaktionsgemisch wird 8 Stunden auf dem Wasserbad unter Rühren erhitzt, abgeschiedenes Morpholinbromhydrat abgesaugt und wie üblich aufgearbeitet. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Methanol werden farblose Blättchen erhalten. Schmelzpunkt 57-58° . Ausbeute 14,9 g (65 % d.Th.).
In der Literatur (26) wird ein Schmelzpunkt von 57-59° angegeben.

Diäthylaminomaleinsäurediäthylester (XLIII)

16 g (0,22 Mol) Diäthylamin und 25,3 g (0,1 Mol) Brommaleinsäurediäthylester werden wie oben beschrieben in 100 ml Toluol umgesetzt und nach dem Aufarbeiten wird eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit erhalten, die bei 0,3 mm einen Siedepunkt von 99-100° zeigt. Ausbeute 16,5 g (68 % d.Th.).
In der Literatur wird ein Siedepunkt von 180° bei 13 mm angegeben (25).

Piperidinomaleinsäurediäthylester (XLIV)

17 g (0,2 Mol) Piperidin und 25,3 g (0,1 Mol) Brommaleinsäurediäthylester werden wie be-

schrieben in Toluol 100 ml umgesetzt und ein schwach gelb gefärbtes Öl vom Siedepunkt 120-121° bei 0,2 mm erhalten. Ausbeute 19,1 g (75 % d.Th.).
In der Literatur (25) wird ein Siedepunkt von 210° bei 16 mm angegeben.

ß-Diäthylaminozimtsäureäthylester (XLV)

16 g (0,22 Mol) Diäthylamin und 25,5 g (0,1 Mol) α-Bromzimtsäureäthylester werden wie beschrieben in 100 ml Toluol umgesetzt. Temperaturerhöhung 20° . Nach dem Aufarbeiten wird ein schwach gelb gefärbtes Öl erhalten, das bei 0,3 mm einen Siedepunkt von 106-107° zeigt. Ausbeute 173, g (70 % d.Th.).
In der Literatur wird ein Siedepunkt von 188° bei 14 mm angegeben (25).

α-Chlor-ß-dibutylaminopropionitril (XLVI)

25,8 g (0,2 Mol) Dibutylamin werden in 25 ml Toluol gelöst und die Lösung von 8,8 g (0,1Mol) α-Chloracrylnitril in 25 ml Toluol zugetropft, wobei eine Temperaturerhöhung von 20° beobachtet wird. Das Reaktionsgemisch wird 5 Stunden auf dem Wasserbad gerührt und nach dem Erkalten abgeschiedenes Dibutylaminhydrochlorid abgesaugt. Die Toluolphase wird mit Wasser neutral gewaschen, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand im Hochvakuum rektifiziert. Farblose Flüssigkeit, die sich an der Luft rasch dunkel färbt. Siedepunkt 107-108° bei 0,2 mm. Ausbeute 13,5 g (63 % d.Th.).
Die erhaltene Verbindung zeigt positive Beilsteinprobe.

Zur Chlorwasserstoffabspaltung werden 10,9 g (0,05 Mol) α-Chlor-ß-dibutylaminopropionitril in 100 ml Benzol gelöst, 20,2 g (0,2 Mol) Triäthylamin zugesetzt und das Reaktionsgemisch 6 Tage auf dem Ölbad bei 80° gerückflusst. Die Benzolphase wird mit Wasser neutral gewaschen und wie üblich aufgearbeitet. Bei der Destillation im Hochvakuum unter Stickstoff erfolgt Verharzung.

α-Chlor-ß-piperidinopropionitril (XLVII)

17 g (0,2 Mol) Piperidin und 8,8 g (0,1 Mol) α-Chloracrylnitril werden wie oben beschrieben in 50 ml Toluol umgesetzt und eine Temperaturerhöhung von 15° beobachtet. Das Reaktionsgemisch wird 4 Stunden auf dem Wasserbad gerührt und wie beschrieben aufgearbeitet. Schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, die sich an der Luft rasch dunkel färbt. Siedepunkt 85° bei 0,3 mm. Ausbeute 8,6 g (50 % d.Th.)

$C_8H_{13}N_2Cl$ (172,675)

0,491 mg Subst.	CO_2	8,996 mg	H_2O	3,337 mg	
Ber.	C	55,64	H	7,59	
Gef.		55,59		7,63	

Auch bei dieser Verbindung scheitert die Chlorwasserstoffabspaltung mit Triäthylamin in Benzol an der Verharrung des Reaktionsproduktes bei der Destillation.

α-Chlor-ß-morpholinopropionitril (XLVIII)

19,1 g (0,22 Mol) Morpholin und 8,8 g (0,1 Mol) α-Chloracrylnitril werden wie oben beschrieben in 50 ml Toluol umgesetzt, wobei eine Temperaturerhöhung von 13° beobachtet wird. Das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt und wie üblich aufgearbeitet. Farblose Flüssigkeit, die sich an der Luft rasch dunkel färbt. Siedepunkt 112-113° bei 0,4 mm. Ausbeute 7,8 g (60 % d.Th.). Die Beilsteinprobe ist positiv.

Die Chlorwasserstoffabspaltung mit Triäthylamin in Benzol scheitert auch hier an der Verharzung des Reaktionsproduktes bei der Destillation.

α-Chlor-ß-phthalimido-propionitril (IL)

5,4 g (0,1 Mol) Natriummethylat werden in 25 ml nicht getrocknetem Toluol aufgeschlämmt und die Lösung von 13,3 g (0,1 Mol) Phthalimid zugegeben. Dann wird die Lösung von 8,8 g (0,1 Mol) α-Chloracrylnitril in 25 ml Toluol zugetropft, wobei eine Temperaturerhöhung von 8° beobachtet wird. Das Reaktionsgemisch wird 6 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in 100 ml Chloroform aufgenommen. Nicht umgesetztes Phthalimid mit 0,2 n Natronlauge ausgeschüttelt und die Chloroformphase eingeengt. Es werden farblose Kristalle erhalten, die einen Schmelzpunkt von 142-143° zeigen. Ausbeute 16,5 g (70 % d.Th.).
Die Beilsteinprobe ist positiv. In der Literatur (27) wird ein Schmelzpunkt von 142.-143° angegeben.

ß-Phthalimido-acrylnitril (L)

11,8 g (0,05 Mol) IL werden in 200 ml getrocknetem Benzol gelöst und 70 Stunden mit 20,2 g (0,2 Mol) Triäthylamin gerückflusst. Nach dem Erkalten wird das abgeschiedene Triäthylaminhydrochlorid abgesaugt und das abgeschiedene Triäthylaminhydrochlorid abgesaugt und das Filtrat im Vakuum eingeengt. Es werden farblose Kristalle erhalten, die einen Schmelzpunkt von 163° zeigen. Ausbeute 11,9 g (60 % d.Th.).
Die erhaltene Verbindung zeigt Doppelbindungsreaktionen und negative Beilsteinprobe.

In der Literatur (27) wird ein Schmelzpunkt von 163° angegeben.

α-Phenyl-glutaconsäuredinitril (LI)

11,8 g (0,1 Mol) Benzylcyanid werden in 50 ml Toluol gelöst und 10,8 g (0,2 Mol) Natrium-methylat zugegeben. Eine Lösung von 8,8 g (0,1 Mol) α-Chloracrylnitril in 50 ml Toluol wird zugetropft, wobei eine starke Temperaturerhöhung beobachtet wird. Durch Wasserkühlung wird die Temperatur während des Zutropfens unter 20° gehalten. Das Reaktionsprodukt wird 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, mit 50 ml 10%iger Essigsäure versetzt und die abgetrennte Toluolschicht wie mehrfach beschrieben aufgearbeitet. Farblose Flüssigkeit. Siedepunkt 170° bei 0,8 m
Ausbeute 9,5 g (56 % d.Th.).
Die erhaltene Verbindung zeigt Doppelbindungsreaktionen und negative Beilsteinprobe.

Bei Durchführung der Reaktion bei Zimmertemperatur wird nur eine Ausbeute von 6 g (36 % d.Th.) erhalten.

$C_{11}H_8N_2$ (168,200)

5,692 mg Subst.	CO_2	16,375 mg	H_2O	2,348 mg	
Ber.	C	78,54	H	4,79	
Gef.		78,46		4,61	

2,960 mg Subst. 0,414 ml N_2 / 24° bei 741 mm

Ber. N 16,66 Gef. 15,68

Bei dem Versuch Benzylcyanid unter den oben angegebenen Reaktionsbedingungen an α-Chloracrylsäureäthylester anzulagern, wird keine Temperaturerhöhung beobachtet und nach dem Aufarbeiten werden nur die Ausgangsprodukte zurückerhalten.

1-Carbäthoxy-1,3-dicyano-cyclopropan (LII)

22,6 g (0,2 Mol) Cyanessigsäureäthylester werden in 100 ml Toluol gelöst und 10,8 g (0,2 Mol) Natriummethylat zugegeben. Die Lösung von 8,8 g (0,1 Mol) α-Chloracrylnitril in 50 ml Toluol wird tropfenweise zugegeben, wobei eine Temperaturerhöhung von 20° beobachtet wird. Das Reaktionsgemisch wird über Nach stehengelassen, abgeschiedenes Kochsalz abgesaugt, die Toluolphase mit 25 ml 10%iger Schwefelsäure versetzt und mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird durch Rektifikation des Rückstandes im Hochvakuum eine farblose Flüssigkeit erhalten, die sich an der Luft langsam rot färbt. Siedepunkt 137° bei 0,2 mm. Ausbeute 11,8 g (72 % d.Th.). Die erhaltene Verbindung entfärbt Bromwasser langsam und ist gegen eine sodaalkalische Kaliumpermanganatlösung beständig.
Die Beilsteinprobe ist negativ.

$C_8H_8N_2O_2$ (164,168)

4,849 mg Subst.	CO_2	10,635 mg	H_2O	2,170 mg	
Ber.	C	58,52	H	4,92	
Gef.		58,69		4,97	

1-Carbäthoxy-1-cyano-1,3-dicarbomethoxy-cyclopropan (LIII)

22,6 g (0,2 Mol) Cyanessigsäureäthylester werden in 100 ml nicht getrocknetem Toluol aufgelöst und 10,8 g (0,2 Mol) Natriummethylat zugegeben. Die Lösung von 22,3 g (0,1 Mol) Brommaleinsäuredimethylester in 50 ml Toluol wird tropfenweise zugegeben, wobei eine Temperaturerhöhung von 3° beobachtet wird. Das Reaktionsgemisch wird noch 4 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, mit 50 ml 10%iger Schwefelsäure versetzt und wie oben beschrieben

aufgearbeitet. Farblose Flüssigkeit, Siedepunkt 155-156° bei 0,2 mm. Ausbeute 19,1 g (75 % d.Th.)

$C_{11}H_{13}NO_5$ (255,222)

3,810 mg Subst.	CO_2	7,249 mg	H_2O	1,870 mg
Ber.	C	51,76	H	5,14
Gef.		51,89		5,45

ß-(S-Phenyl)-acrylsäureäthylester (LIV)

22 g (0,2 Mol) Thiophenol werden in 50 ml nicht getrocknetem Toluol gelöst und 10,8 g (0,2 Mol) Natriummethylat zugefügt. Die Lösung von 13,5 g (0,1 Mol) α-Chloracrylsäureäthylester in 50 ml Toluol wird tropfenweise zugegeben, wobei eine Temperaturerhöhung von 12° beobachtet wird. Das Reaktionsgemisch wird noch 21/2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, mit 100 ml Wasser versetzt, die Toluolphase abgetrennt und mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird ein farbloser Kristallbrei erhalten, der aus Methanol umkristallisiert, farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 98-99° ergibt. Ausbeute 7,5 g (68 % d.Th.); die erhaltene Verbindung zeigt Doppelbindungsreaktionen und negative Beilsteinprobe.
In der Literatur (28) wird ein Schmelzpunkt von 98-99° angegeben.

Thiochromon (LV)

5,2 g (0,025 Mol) LIV werden in 50 ml konz. Schwefelsäure gelöst und über Nacht stehengelassen. Das Reaktionsgemisch wird auf Eis gegossen und der Rückstand abgesaugt. Durch Umkristallisation aus Methanol werden farblose Kristalle erhalten, die einen Schmelzpunkt von 78-79° zeigen. Ausbeute 3,7 g (90 % d.Th.).
In der Literatur (28) wird ein Schmelzpunkt von 78-79° angegeben.

ß-Phenylmerkapto-acrylsäure-S-thiophenylester (LVI)

22 g (0,2 Mol) Thiophenol werden in 50 ml nicht getrocknetem Toluol gelöst und 10,8 g (0,2 Mol) Natriummethylat zugegeben. Dann wird die Lösung von 8,8 g (0,1 Mol) α-Chloracrylnitril tropfenweise zugegeben, wobei eine Temperaturerhöhung von 8° beobachtet wird. Das Reaktionsgemisch wird unter Rühren noch 7 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, mit 100 ml Wasser versetzt, die Toluolschicht abgetrennt und mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird ein fester Rückstand erhalten, der sich aus Methanol umkristallisieren lässt. Farblose Nadeln. Schmelzpunkt 48-49°. Ausbeute 17,7 g (65 % d.Th.). Die erhaltene Verbindung zeigt Doppelbindungsreaktionen, negative Beilsteinprobe und auf Grund der Analyse keinen Stickstoff im Molekül.

$C_{15}H_{12}OS_2$ (272,234)

4,322 mg Subst.	CO_2	10,481 mg	H_2O	1,783 mg
Ber.	C	66,17	H	4,44
Gef.		66,18		4,61

α-Äthoxalyl-ß-methylglutaconsäurediäthylester (X)

37,6 g (0,2 Mol) Natriumoxalessigester werden in 50 ml nicht getrocknetem Toluol aufgeschlämmt und im Ölbad auf 110° erhitzt. Bei dieser Temperatur wird die Lösung von 14,9 g (0,1 Mol) α-Chlorcrotonsäureäthylester in 25 ml Toluol zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird noch 6Stunden unter Rühren gerückflusst, mit 50 ml 10%iger Essigsäure angesäuert und wie üblich aufgearbeitet. Durch Rektifizierung im Hochvakuum wird eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit erhalten, die bei 0,2 mm einen Siedepunkt von 141° zeigt. Ausbeute 14,7 g (49 % d.Th.).
Die erhaltene Verbindung gibt Doppelbindungsreaktionen, eine braune Eisen-III-chloridreaktion und negative Beilsteinprobe.

$C_{13}H_{20}O_7$ (288,300)

6,966 mg Subst.		CO_2	11,529 mg	H_2O	2,732 mg
	Ber.	C	54,15	H	7,00
	Gef.		54,62		7,06

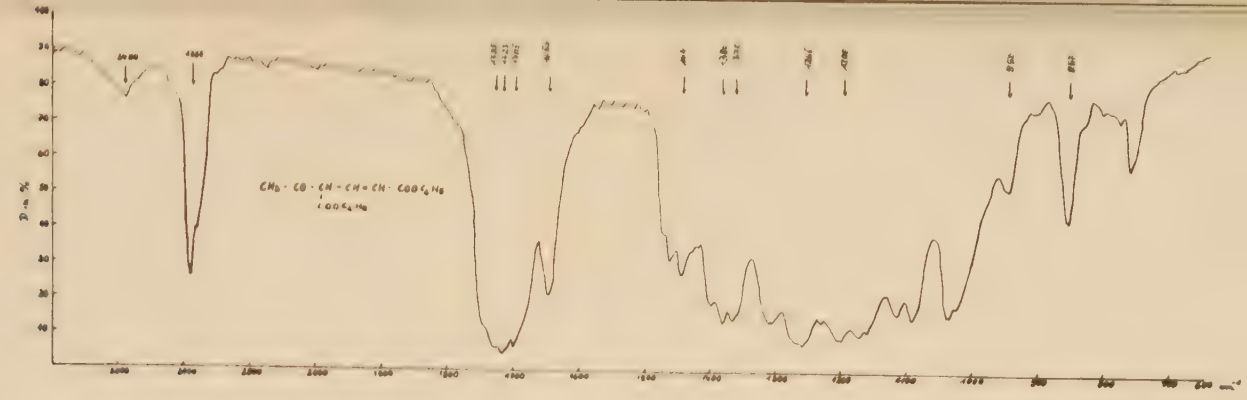


Abb. 1

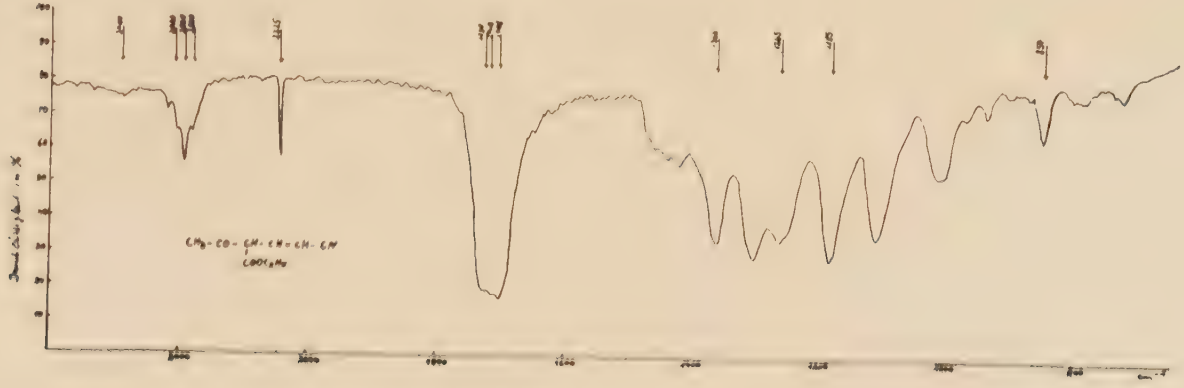


Abb 2

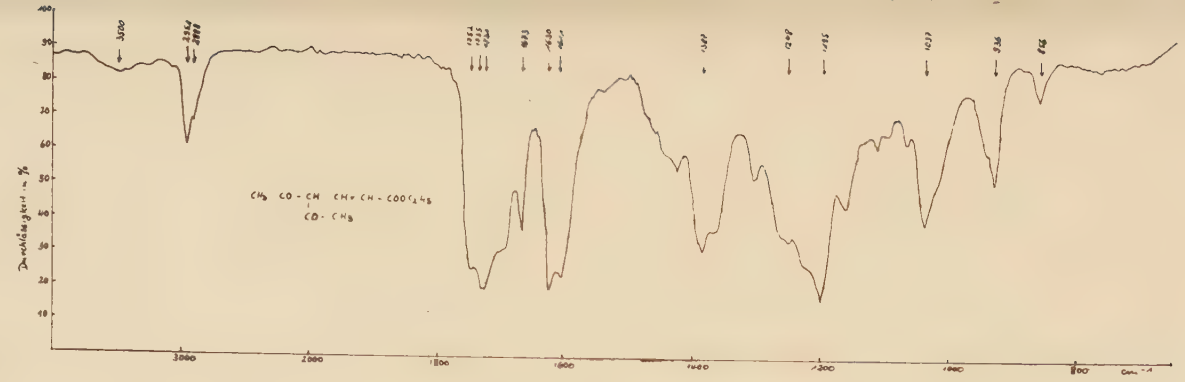


Abb. 3

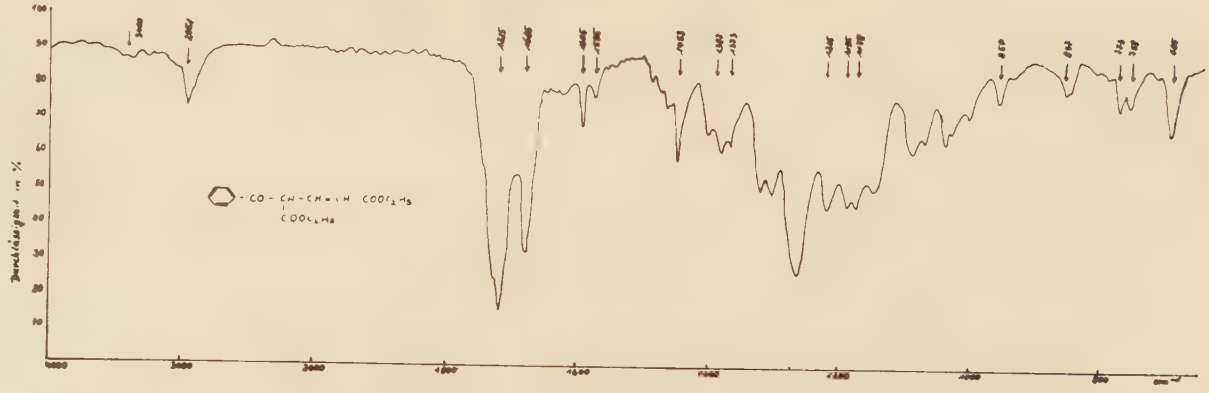


Abb. 4

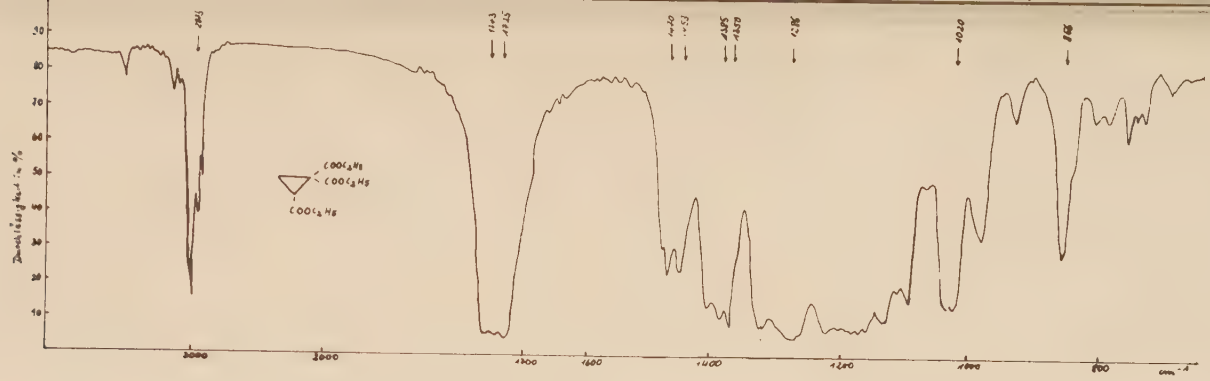


Abb. 5

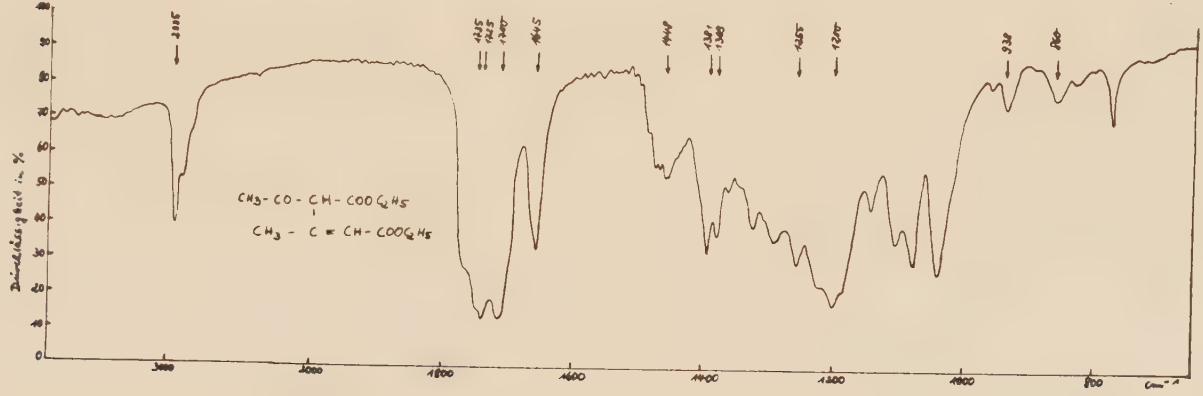


Abb. 6

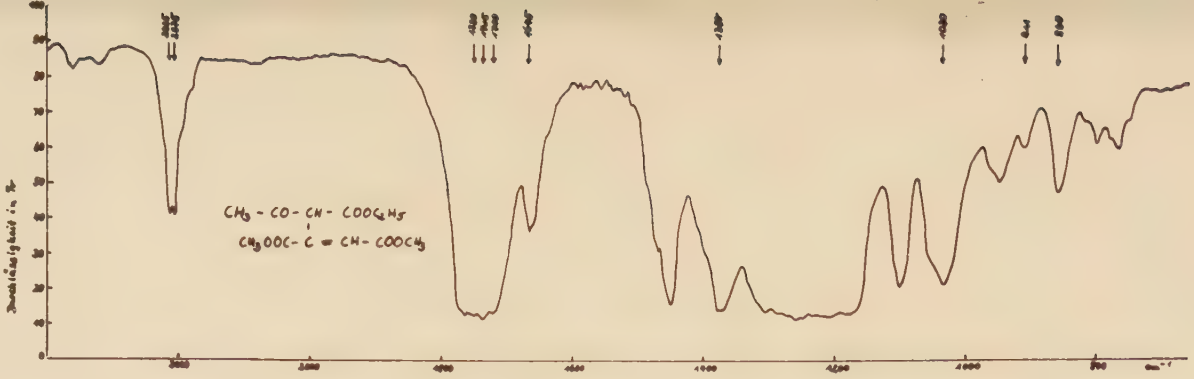

CH3 - CO - CH - COOC2H5
CH3OOC - C = CH - COOCH3

Abb. 7

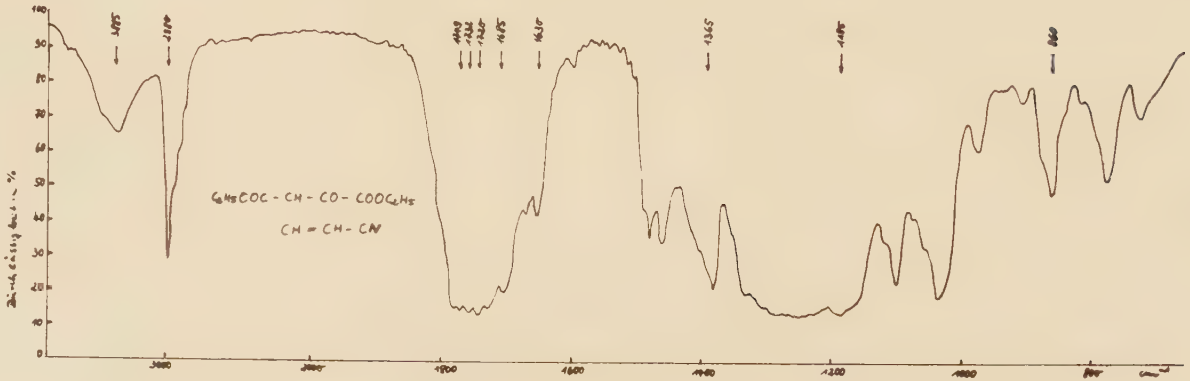

C6H5COC - CH - CO - COOC2H5
CH = CH - CN

Abb. 8

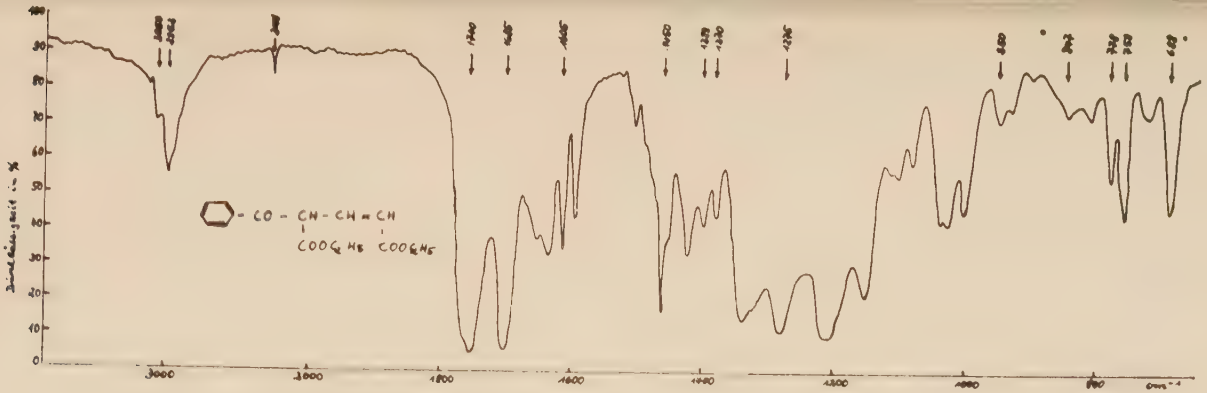


Abb 9

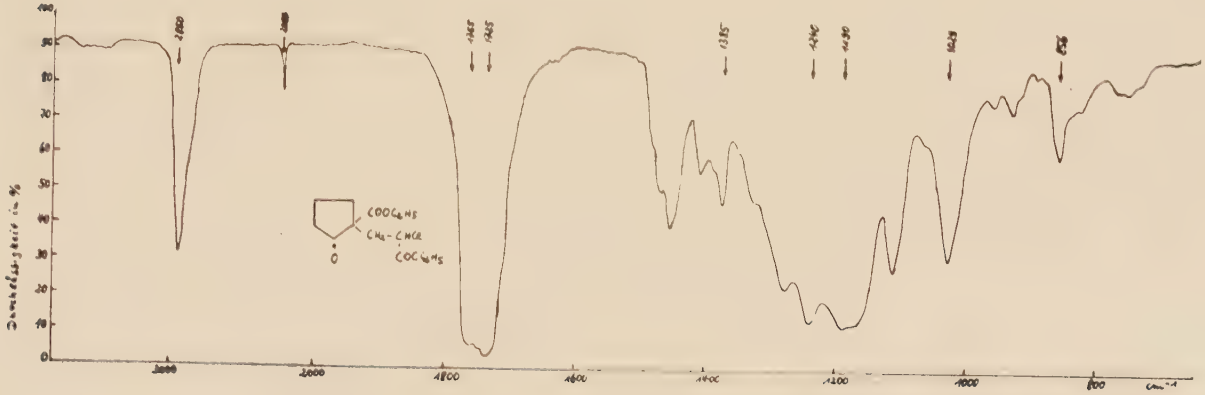


Abb. 10

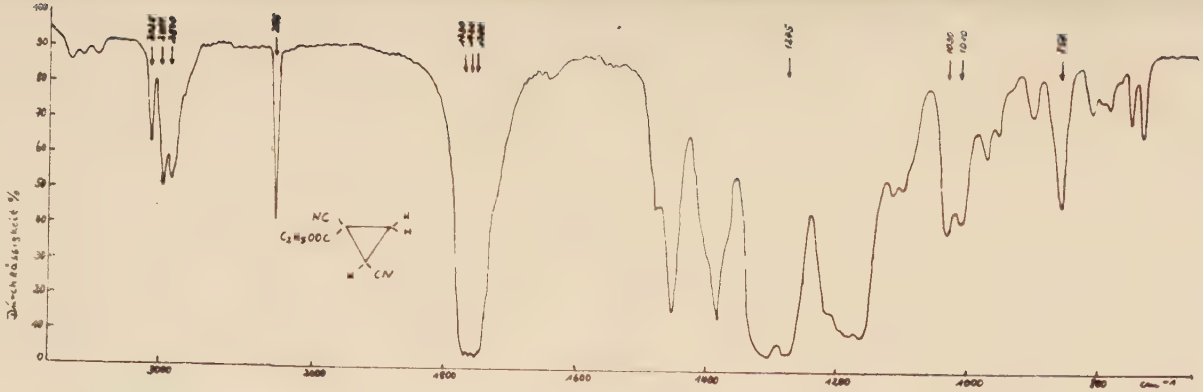


Abb. 11

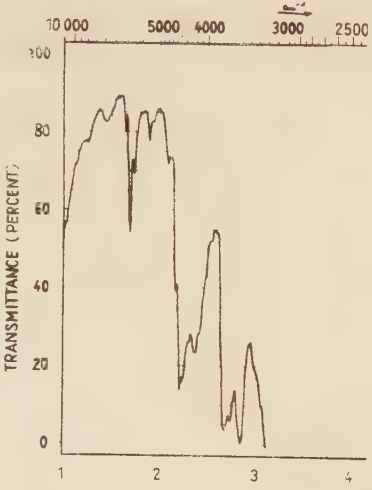


Abb. 12

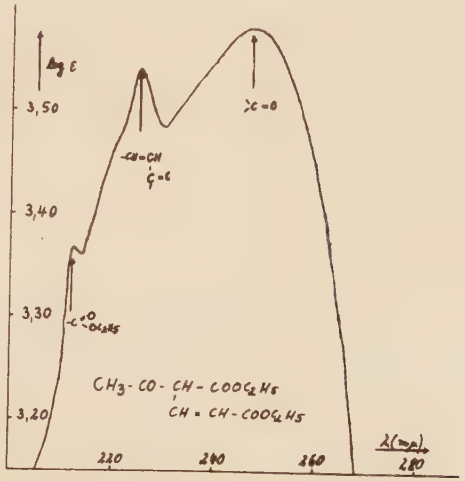


Abb. 13

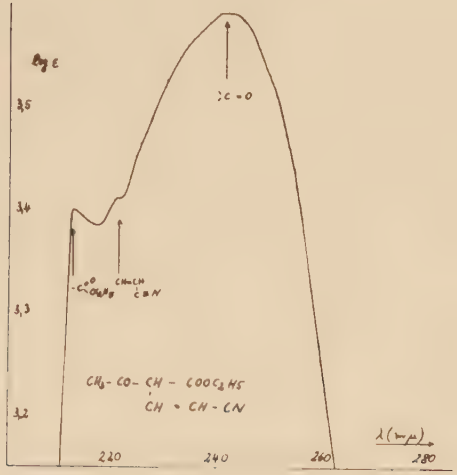

lg ε
3,5
3,4
3,3
3,2
:C=O
-C(=O)OC2H5
CH=CH
C≡N
CH3-CO-CH-COOC2H5
CH=CH-CN
λ(mμ)
220
240
260
280

Abb. 14

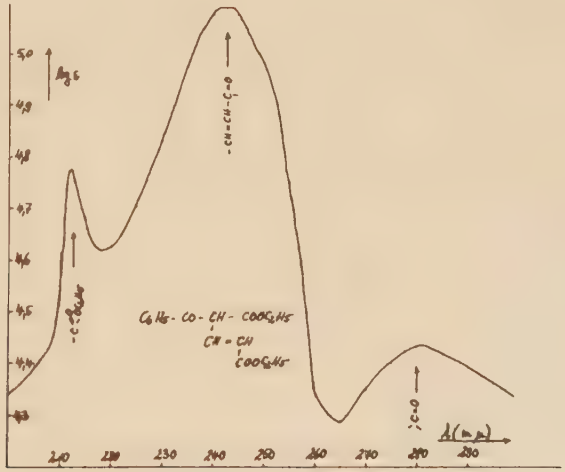

lg ε
5,0
4,9
4,8
4,7
4,6
4,5
4,4
-CH=CH-C=O-CH=CH-
-C(=O)OC2H5
C6H5-CO-CH-COOC2H5
CH=CH
COOC2H5
:C=O
λ(mμ)
240
250
260
270
280

Abb. 15

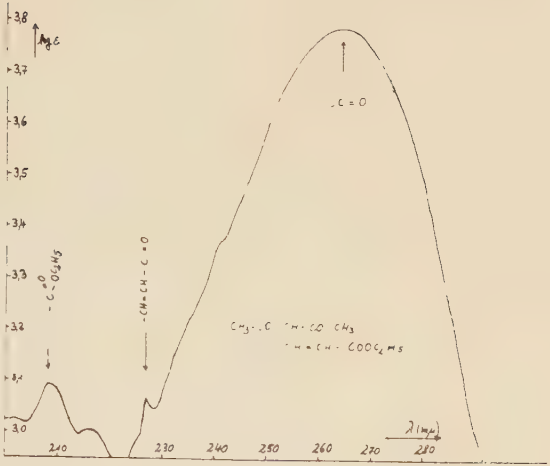

3,8
3,7
3,6
3,5
3,4
3,3
3,2
3,1
3,0
A lg ε
- C = O
- CH = CH - C = O
- C < O OC2H5
240
230
240
250
260
270
280
λ (mμ)

Abb. 16

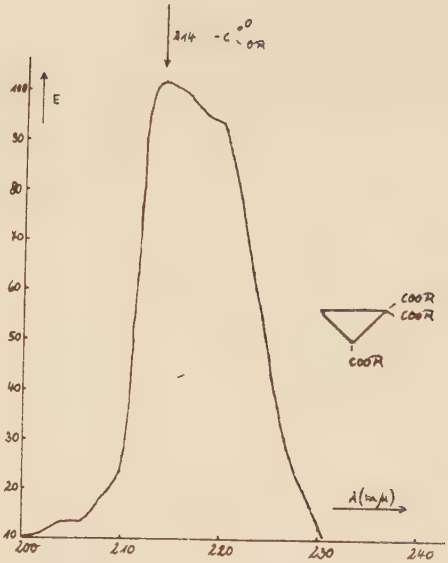

214
- C < O OR
E
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
200
210
220
230
240
λ (mμ)
COOR
COOR
COOR

Abb. 17

Literaturverzeichnis

1) Organic Reactions, Vol. V, 79
2) E. Simonson, J.chem. Soc. London 97, 1914 (1914)
3) C.F. Koelsch, J . Amer. chem. Soc. 65, 437 (1943)
4) Organic Reactions, Vol. V, 95
5) Organic Reactions, Vol. V, 105
6) R. Henecka, Chemie der ß-Dicarbonylverbindungen S. 241-43 (Springer Verlag 1950)
7) Organic Reactions, Vol. X, 522
8) F. Strauß und W. Voß, B. 59, 1690 (1926)
9) M. J. Astle und R.W. Etherington, Ind.Eng.Chem. 44,2871 (1952)
10) Bland und J.F. Thorpe, J. chem. Soc. London 101,1565 (1912)
11) E.H. Farmer, S.C. Ghosal u. G.A.R. Kon, J.chem.Soc.London 1936, 1804
12) M. Guthzeit u. L. Laska, J. Prakt. Chemie (II) 53, 1690 (1896)
13) D.T. Werner, J. Amer. chem.Soc. 70,3470 (1948)
14) D.T. Werner, J. org. Chem. 24,1536-39 (1959)
15) a) L.J. Bellamy, The Infrared Spektra of Complex Molecules S. 27-28 (1954)
b) S.E. Wimberley u.S.C. Bunce, Analyt. Chem. 24,623 (1952)
c) G.W. King, R.T. Armstrong u. L. Harrier J. Amer.Chem.Soc. 58,1580 (1936)
16) W.H. Washburn u. M.J. Mahoney, J.Amer.chem.Soc. 80,504 (1958)
17) E.P. Kohler u. J.B. Conant, J.Amer.chem. Soc. 39,1404 (1917)
18) M. Conrad u. M. Guthzeit, B. 17,1186 (1884)
19) E. Hjelt, B. 17,2833 (1884)
20) G. Schacherl, A. 229,91 (1885)
21) E. Buchner u. H. Witter, A. 284,223 (1894)
22) W. Haerdi u. J. F. Thorpe, J. chem.Soc. London. 127,1246 (1925)
23) P.L. De Benneville, US-Patent 2,578,788 (1951)
24) C. Knoevenagel, B. 31,747 Anm. 2 (1898)
25) S. Ruhemann u. A.V. Cunnington, J. chem. Soc. Londton. 75,957 (1899)
26) E. J. Grinblat u. J. Ya. Rostovskii, Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. 133,847 (1960)
27) K.D. Gundermann u. G. Holtmann, B. 91,160-7 (1958)
28) E. Schreiber, Diplomarbeit Erlangen 1959
29) Colthup, J. Opt. Soc. Amer. 40, 397 (1950)
30) L.J . Bellamy, Ultrarotspektrum und chem. Konstitution , S. 154
31)Kitson u. Griffith, Anal. Chem. 24,334 (1952)
32) L.J. Bellamy, Ultrarotspektrum und chem. Konstitution, S. 16-17
33) L.J. Bellamy, Ultrarotspektrum und chem. Konstitution, S. 37
34) J. D. Bartleson, J. Amer.chem.Soc. 68,2513 (1946)
35) H. Mohler, Ultraviolettspektroskopie S. 81 und 86
36) H. D. Anspon Easton, US-Patent 2,820,816 (1958)
37) H. Pfeiffer, Diplomarbeit 1958 (Erlangen)
38) H. Brintzinger, Angewandte Chem. 60, 312 (1948)
39) Organic Synthesis, Vol. I, 252

LEBENSLAUF

Am 13 Oktober 1933 wurde ich als Sohn des Bankbeamten Wilhelm Riedelbauch und seiner Ehefrau Elfriede, geb. Hopp, in Düsseldorf geboren. Nach Versetzung meines Vaters an die Commerzbank in Nürnberg trat ich in die Volksschule ein. Nach unserer Evakuierung 1942 besuchte ich die Volksschule in Hersbruck. Im Frühjahr 1944 trat ich an die Oberrealschule in Hersbruck über und legte dort im Juli 1952 die Reifeprüfung ab.

Im Wintersemester 1952/1953 begann ich das Chemiestudium an der Hochschule in Bamberg und wechselte im Wintersemester 1954/1955 an die Universität in Erlangen über.

Am 17. Januar 1957 unterzog ich mich der Diplom-Chemiker-Vorprüfung.

Während der Semesterferien war ich regelmässig im Halbleisterlabor der Firma TeKaDe, Nürnberg, und im Forschungslabor der Siemens-Schuckert-Werke, Erlangen, als Werkstudent tätig.

Am 23. Juli 1959 legte ich die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung an der Universität in Erlangen ab. Im Wintersemester 1960/1961 erhielt ich eine Stelle als wissenschaftliche Hilftskraft.

Nach Durchführung meiner Diplomarbeit bei Herrn Professor Dr. H. Fießelmann erhielt ich am 20.4.1961 das Diplomzeugnis.

Vom 1. bis 15.10.1962 folgte ich einer Einladung der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, zu einem Doktorandenkurs.

Die Doktorarbeit habe ich von Mai 1961 bis Februar 1963 ebenfalls bei Herrn Professor Dr. H. Fießelmann durchgeführt.

Fotodruck

— Wiltrud Hogl, Erlangen Brüxer Straße 9, Telefon 1636 —